Académie des sciences (France). Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. 1965 . Juin.



COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

GAUTHIER-VILLARS & Cie,

ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

168000-65

Imprimé en France.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



TOME DEUX CENT SOIXANTIÈME

JUIN 1965

TABLES SEMESTRIELLES



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS & Cie, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55.

—

1965

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 9 JUIN 1965.

PRÉSIDENCE DE M. JACQUES TRÉFOUËL.

CORRESPONDANCE.

LE CONSEIL NATIONAL DES RECHERCHES de Rome signale que le prix CHRISTOPHE COLOMB de 5 000 000 lires avec une médaille d'or sera décerné en 1965, à des travaux relatifs aux communications terrestres. Il invite l'Académie à lui présenter avant le 31 juillet les suggestions qu'elle jugerait utiles.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont offerts en hommage à l'Académie :

— par M. **ROBERT COURRIER**, *Complement* et *Caries-Resistant Teeth* de la Ciba Foundation;

— par M. **RENÉ DUJARRIC DE LA RIVIÈRE**, un Ouvrage intitulé *La lymphocytose infectieuse aiguë* (une nouvelle lymphoréticulite aiguë bénigne), par GEORGES MARINESCO. Préface de PIERRE MOLLARET.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Conférence donnée au Palais de la Découverte le 7 novembre 1964 : *L'Hydrodynamique au XVIIIe siècle. Aspects scientifiques et sociologiques*, par ROGER HAHN.

2° *Les cadrans solaires. Traité de Gnomonique théorique et appliquée*, par RENÉ R. J. ROHR. Préface de HENRI MICHEL.

3° *Les régulations métaboliques. Aspects théorique, expérimental, pharmacologique et thérapeutique*, par HENRI LABORIT.

4° Traité du calcul des probabilités et de ses applications : *Applications de la statistique à la démographie et à la biologie*, par R. RISSER et C. E. TRAYNARD.

5° Centre de Recherches Tchadiennes. Section de Pédologie : *Cartes pédologiques de reconnaissance au* 1/200 000. *Feuilles d'Abéché, Biltine, Oum Hadjer*, par J. Pias.

6° Panstwowy Instytut Hydrologiczno-Meteorologiczny : *Podstawy prognoz zjawisk hydrologicznych*, par Jozef Matusewicz.

PRÉSENTATION DE SAVANTS.

M. le **Président** signale la présence de MM. **Henri Cartan** et **Claude Chevalley**, Correspondants de l'Académie. Il leur souhaite la bienvenue et les invite à prendre part à la séance.

La séance est levée à 16 h.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de mai 1965.

Les réactions inflammatoires et leur dynamique. Biologie, pathologie et pharmacodynamie, par Albert Policard. Paris, Masson, 1965; 1 vol. 24 cm.

Contribution à l'établissement d'une liste d'accidents circulaires d'origine météoritique (reconnue, possible ou supposée), cryptoexplosive, etc., par Théodore Monod. Dakar, Institut français d'Afrique noire, 1965; 1 fasc. 24,5 cm.

Centre international de synthèse. *L'œuvre scientifique de Pascal*, par Pierre Costabel, Kokiti Hara, Jean Itard, Jean Mesnard, Jacques Payen, Bernard Rochot, François Russo, Mme Michèle Sadoun-Goupil, Lucien Scheler et René Taton. Préface de M. René Taton. Paris, Presses Universitaires de France, 1964; 1 vol. 25 cm.

Le volcanisme du Bas-Languedoc et l'aimantation thermorémanente de ses laves, par Antoine Sallèles. Extrait des *Annales de la Société d'Horticulture*, fasc. I, 1965; 1 fasc. 24 cm.

Présentation et commentaires de cartes sur le Nouveau-Québec, par Michel Brochu. Extrait de l'*Actualité économique*, Montréal, janvier-mars 1965; 1 fasc. 24 cm.

Classical optics is a mathematical science, par Vasco Ronchi. Extrait des *Atti della Fondazione Giorgio Ronchi*, Anno XIX, n° 6, 1964; 1 fasc. 24 cm.

Croissance et réparation des fibres nerveuses vues au microcinéma, par Raoul-Michel May. Extrait de *Science Progrès, La Nature*, n° 3.340, août 1963; 1 fasc. 29 cm.

Comparaison des teneurs en cholinestérases des fibres médullaires in vitro *et au cours de leur embryogenèse chez le Poulet*, par Raoul-Michel May, Jean-Pierre Denèfle et B. Courtey. Extrait du *Journal de Physiologie*, t. 55, n° 2, 1963; 1 fasc. 26,5 cm.

The circadian rhythm of self-selected rest and activity in the canary and the effects of barbiturates, reserpine, monoamine oxidase inhibitors and enforced dark periods, par Göran Wahlstrom. Thèse, Uppsala, 1965; 1 fasc. 23 cm.

Studies on absolutely convergent Fourier series, par Ingemar Wik. Thèse, Uppsala, 1965; 1 fasc. 23 cm.

Circulation in traumatic amputation stumps. An angiographical investigation, par Uno Erikson. Thèse, Uppsala, 1965; 1 fasc. 25 cm.

Food segregation between salmonoid species in North Sweden, par Nils-Arvid Nilsson. Thèse, Uppsala, 1965; 1 fasc. 24,5 cm.

Ecological and physiological studies of charophytes, par Curt Forsberg. Thèse, Uppsala, 1965; 1 fasc. 24 cm.

The Institution of Electrical Engineers. *Electronics Letters*, London, vol. I, n° 1, 1965; 1 fasc. 29,5 cm.

Académie des sciences de l'U. R. S. S. *Ressources végétales*, vol. I, n° 1. Moscou, 1965; 1 vol. 26 cm (en langue russe).

Id. : Section sibérienne. *Les diodes tunnels et leurs applications*, par R. V. Gostrem et G. S. Zinoviev. Novosibirsk, 1964; 1 vol. 21,5 cm (en langue russe).

Id. : Id. *Conductimétrie*, par B. A. Lopatine. Novosibirsk, 1964; 1 vol. 26,5 cm.

Id. : Id. *Contrôle automatique et méthodes de mesures électriques* (*travaux de la* 3e *conférence* 1961), t. II. Novosibirsk, 1964; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Id. : Institut central de méthodes mathématiques de l'Économie. Vol. I, n° 1. Moscou, 1965; 1 vol. 26 cm (en langue russe).

Université de Dakar. Annales de la Faculté des Sciences. Année 1964, Tome 15, série : Sciences de la Terre, n° 1. *Les formations paléozoïques du Zemmour noir* (*Mauritanie septentrionale*). *Étude stratigraphique, pétrographique et paléontologique*, par J. Sougy, et *Annexes*; 2 vol. 27 cm.

Antibiotics annual 1957-1958, 1958-1959, 1959-1960. Edited by HENRY WELCH et FÉLIX MARTI-IBANEZ. New York, N. Y., Medical Encyclopedia; 3 vol. 26 cm.

La classification des minéraux argileux, par GEORGES PEDRO, in *Annales agronomiques*, vol. 16, nº hors série I, 1965. Paris, Institut national de la Recherche agronomique; 1 vol. 24 cm.

Préfecture de Police. Secrétariat général. Laboratoire Municipal. *Opérations Gardiens de la Paix* 1963. *Étude de l'imprégnation oxycarbonée des Gardiens de la Paix assurant la circulation des véhicules automobiles dans Paris*, nº 50.952/SPI, Paris, avril 1964; 1 vol. 27 cm.

Les Gymnospermes actuelles et fossiles. Fasc. VII: *Genres* Pinus (*suite*), Cedrus et Abies, par HENRI GAUSSEN. Toulouse, Faculté des Sciences, 1964; 1 vol. 25 cm.

Cahiers du Pacifique, mars 1965, nº 7. Paris, au Muséum national d'Histoire naturelle; 1 vol. 23 cm (présenté par M. Roger Heim).

Arkiv för Kemi, Bd 24, Nr. 13 : *The macromolecular properties of sodium cellulose xanthate in dilute solution*, by HANS ELMGREN. Thèse, Stockholm, Göteborg, Uppsala, 1965; 1 fasc. 23,5 cm.

Acta Universitatis Upsaliensis, Nr. 23 : *Studies on the crystalline Lens in the normal and alloxan diabetic Rat*, by HANS HAMMAR. Thèse, Uppsala, 1965; 1 fasc. 23,5 cm.

Id., Nr. 24 : *The demonstration of N. Gonorrhœæ with the aid of fluorescent antibodies. Experimental Studies and pratical applications*, by DAN DANIELSON. Thèse, Uppsala, 1965; 1 fasc. 25,5 cm.

Id., Nr. 54 : *Study on the relaxation of dislocations in F. C. C. metals*, by MERVANA MONGY. Nr. 55 : *Electron Spin resonance studies of transition metal ions*, by TORRE VÄNNGÅRD. Thèses, Uppsala, 1965; 2 fasc. 25,5 cm.

Tanning in the United States to 1850. *A Brief History*, by PETER C. WELSH. Washington, Smithsonian Institution, 1964; 1 vol. 23,5 cm.

La cause de la gravitation universelle d'après la Physique nucléaire, par SANTIAGO ANTUNEZ DE MAYOLO. Extrait des *Actas de la Academia nacional de ciencias exactas, fisicas y naturales de Lima*, ano XVIII, vol. XVIII, fasc. 1. Lima-Peru, 1955; 1 fasc. 21 cm.

Regards sur la Cibernétique, par B. VILNER, L. PECHES et E. DOROCHEVITCH. Minsk, Sciences et Techniques, 1965; 1 vol. 20 cm (en langue russe).

Pour la production de l'énergie électrique, par S. GOLDSTEIN et G. PEKIELIS. Minsk, Sciences et Techniques, 1964; 1 vol. 20 cm (en langue russe).

Moulage semi-continu des tuyaux en fonte, par G. S. ARCHIPOV, O. A. BARABOV, A. N. PODOBEDOV et I. N. TICHOMIROV. Minsk, 1965; 1 vol. 20 cm (en langue russe).

Construction en béton, en pierre et en armature, par N. I. CHINKIEVITCH. 2e édition revue et augmentée. Minsk, Sciences et Techniques, 1964; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Division géographique naturelle des districts économiques de Lvov et de Podol, par K. I. GUERINTCHOUK, M. M. KOÏNOV et P. N. TSIS. Lvov, 1964; 1 vol. 21 cm (en langue ukrainienne).

Précis de Chimie minérale, par F. A. DERKATCH. Lvov, 1962; 1 vol. 22 cm (en langue ukrainienne).

A la mémoire de N. G. Tchebotarev (1894-1947). *Recueil d'articles*. Éditions de l'Université de Kazan, 1964; 1 fasc. 26 cm (en langue russe).

Carte de la végétation de la France au 1/200 000e : *Foix*, par HENRI GAUSSEN, avec la collaboration de MM. ARLÈS, DUPIAS et REY; *Carcassonne*, par HENRI GAUSSEN, avec la collaboration de G. CABAUREL, G. DUPIAS et L. MESTRE; *Perpignan*, par HENRI GAUSSEN; *Toulouse*, par HENRI GAUSSEN et PAUL REY; 4 planches 73 × 106 cm.

Sur une fonction continue sans dérivée, par JEAN DIEUDONNÉ, s. d.; 1 feuille 25 cm.

Sur les faisceaux conjugués, par JEAN DIEUDONNÉ, s. d.; 1 fasc. en feuillets 25 cm.

David Hilbert (1862-1943), par JEAN DIEUDONNÉ, s. d.; 1 fasc. 25 cm.

Die Lieschen Gruppen in der modernen mathematik, von JEAN DIEUDONNÉ. Extrait de *Arbeitsgemeinschaft für forschung des Landes Nordrhein-Westfalen*, Heft 133, s. d.; 1 fasc. 25 cm.

Extraits des *Annales scientifiques de l'École Normale Supérieure : Sur la variation des zéros des dérivées des fractions rationnelles*, par JEAN DIEUDONNÉ; 3, LXI, fasc. 4 : *Dérivées*

et différences des fonctions de variables réelles, par JEAN DIEUDONNÉ; 3, LXIV, fasc. 2 : *Sur les produits tensoriels*, par JEAN DIEUDONNÉ; 3, LVI, fasc. 4 : *Sur les espaces uniformes complets*, par JEAN DIEUDONNÉ. Paris, Gauthier-Villars, s. d.; 4 fasc. 27 cm.

Extraits du *Bulletin de la Société mathématique de France*. 1931 : *Sur le théorème de Grace et les relations algébriques analogues*, par JEAN DIEUDONNÉ; 1945 : *Compléments à trois articles antérieurs*, par JEAN DIEUDONNÉ. Paris, Institut Henri Poincaré; 2 fasc. 25 cm.

Extraits de *Mathematica*, Vol. X, 1934 : *Sur une équation quadrinome*, par JEAN DIEUDONNÉ; 2, 1955 : *Witt groups and hyperexponential groups*, by JEAN DIEUDONNÉ; 2 fasc. 25 cm.

Sur un problème d'égale répartition modulo 1, par JEAN DIEUDONNÉ, in *Bulletin de la Société scientifique de Bretagne*, t. XIII, fasc. 3-4, 1936 : 1 tirage à part 24,5 cm.

Extraits du *Journal de Mathématiques pures et appliquées*, 1938 : *Sur l'approximation en moyenne par des polynomes trigonométriques*, par JEAN DIEUDONNÉ; 1959 : *Sur le produit de composition*, par JEAN DIEUDONNÉ. Paris, Gauthier-Villars, 2 fasc. 27 cm.

Extraits de *Annals of Mathematics*, Vol. 40, nº 4, 1939 : *L'aspect qualitatif de la théorie analytique des polynomes*, par JEAN DIEUDONNÉ; Vol. 54, nº 1, 1951 : *On the orthogonal groups over the rational field*, by JEAN DIEUDONNÉ; 2 extraits 25 cm.

Sur le théorème de Hahn-Banach, par JEAN DIEUDONNÉ. Extrait de la *Revue scientifique*, nº 12, 1941; 1 tirage à part 32 cm.

Sur un espace localement compact non métrisable, par JEAN DIEUDONNÉ, in *Ann. da Acad. Brasileira de Ciências*, t. XIX, nº 1, 1947; 1 feuille 27 cm.

Sur la méthode du col, par JEAN DIEUDONNÉ, in *Boletim de Sociedade de Matematica de Sao Paulo*, vol. 2, fasc. 1, 1947; 1 fasc. 22 cm.

L'évolution de la pensée mathématique dans la Grèce ancienne, par JEAN DIEUDONNÉ. Nancy, 1950; 1 extrait 22 cm.

L'axiomatique dans les mathématiques modernes, par JEAN DIEUDONNÉ. Extrait des *Actes du Congrès international de Philosophie des sciences et Colloques de Philosophie mathématique et de Mécanique*. Paris, Hermann, 1951; 1 fasc. 23 cm.

On the structure of unitary groups (II), by JEAN DIEUDONNÉ. Extrait d'*American Journal of Mathematics*, vol. LXXV, nº 4, 1953; 1 fasc. 24 cm.

Extraits de *Archiv der Mathematik*, Bd 2, Heft 1, 1949 : *Sur le polygone de Newton*, par JEAN DIEUDONNÉ; Vol. VIII, 1957, fasc. 2 : *Sur le polynome principal d'une algèbre*, par JEAN DIEUDONNÉ; Bd 2, 1949-1950, Heft 5 : *Semi-dérivations et formule de Taylor en caractéristique* p, par JEAN DIEUDONNÉ; Vol. III, 1952, fasc. 6 : *Sur un théorème de Smulian*, par JEAN DIEUDONNÉ; Vol. IX, 1958, fasc. 1-2 : *Sur la représentation paramétrique de Cayley*, par JEAN DIEUDONNÉ; Vol. X, 1959, fasc. 2-3 : *Sur les espaces* L, par JEAN DIEUDONNÉ; 6 extraits 24 cm.

Journal für die reine und angewandte Mathematik, Bd 188, Heft 3, 1950 : *Matrices semi-finies et espaces localement linéairement compacts*, par JEAN DIEUDONNÉ; Bd 214-215, 1964 : *Sur un théorème de Lazard*, par JEAN DIEUDONNÉ; 2 extraits 28,5 cm.

Sur un théorème de Jessen, par JEAN DIEUDONNÉ. Extrait du Tome XXXVII de *Fundamenta Mathematicæ*. Warszawa, 1950; 1 fasc. 24 cm.

Les idéaux minimaux dans les anneaux associatifs, par JEAN DIEUDONNÉ. Extrait de *Internat. Congress of Mathematicians*, 1950; 1 fasc. 25 cm.

Extraits de *Summa Brasiliensis Mathematicæ*, Vol. II, fasc. 6, 1950 : *Sur les systèmes maximaux d'involutions conjuguées et permutables dans les groupes projectifs*, par JEAN DIEUDONNÉ; Vol. III, fasc. 8, 1955 : *Sur les générateurs des groupes classiques*, par JEAN DIEUDONNÉ; 2 fasc. 23 cm.

Les extensions quadratiques des corps non commutatifs et leurs applications, par JEAN DIEUDONNÉ, in *Acta mathematica*, t. 87, 1952; 1 fasc. 30 cm.

Sur les propriétés de permanence de certains espaces vectoriels topologiques, par JEAN DIEUDONNÉ. Extrait des *Ann. Soc. polon. de math.*, t. XXV, 1952; 1 fasc. 24 cm.

Portugaliæ mathematica, Vol. 11, fasc. 1, 1952 : *Sur les* P-*groupes abéliens infinis*, par JEAN DIEUDONNÉ; Vol. 14, fasc. 1, 1955 : *Sur la biocommutante d'une algèbre d'opérateurs*, par JEAN DIEUDONNÉ; 2 extraits 24 cm.

On the structure of unitary groups, by JEAN DIEUDONNÉ, in *Trans. Amer. Math. Soc.*, vol. 72, n° 3, 1952; 1 fasc. 25,5 cm.

A problem of Hurwitz and Newman, by JEAN DIEUDONNÉ, in *Duke Math. Journal*, vol. 20, n° 3, 1953; 1 fasc. 25,5 cm.

On semi-simple Lie algebras, by JEAN DIEUDONNÉ, in *Proc. Amer. Math. Soc.*, vol. 4, n° 6, 1953; 1 fasc. 24 cm.

Sur les groupes unitaires quaternioniques à deux et à trois variables, par JEAN DIEUDONNÉ, in *Bulletin des Sciences mathématiques*. Paris, Gauthier-Villars, 1953; 1 fasc. 24 cm.

Sur le produit de composition, par JEAN DIEUDONNÉ, in *Compositio mathematica*, vol. 12, fasc. 1, 1954; 1 fasc. 24 cm.

Sur les multiplicateurs des similitudes, par JEAN DIEUDONNÉ, in *Rendiconti del Circolo matematico*, serie II, t. III, 1954; 1 fasc. 24 cm.

Le calcul différentiel dans les corps de caractéristique $p > 0$, par JEAN DIEUDONNÉ, in *Proceedings of the International Congress of Mathematicians*, vol. 1, 1954; 1 fasc. 24 cm.

Les isomorphismes exceptionnels entre les groupes classiques finis, par JEAN DIEUDONNÉ, in *Canadian Journal of Mathematics*, vol. 6, 1954; 1 fasc. 24,5 cm.

Sur la notion de variables canoniques, par JEAN DIEUDONNÉ, Rio de Janeiro, Academia Brasileira de Ciências, 1955; 1 fasc. 27 cm.

Pseudo-Discriminant and Dickson invariant, by JEAN DIEUDONNÉ, in *Pacific Journal of Mathematics*, vol. 5, suppl. 2, 1955; 1 extrait 25,5 cm.

Review : The construction and study of certain important algebras (*C. Chevalley*), by JEAN DIEUDONNÉ, in *Bull. Amer. Math. Soc.*, vol. 62, n° 1, 1956; 1 fasc. 24 cm.

Sur les groupes formels abéliens unipotents, par JEAN DIEUDONNÉ, in *Rendiconti del Circolo matematico di Palermo*, serie II, t. V, 1956; 1 fasc. 24,5 cm.

Proceedings of the American Mathematical Society, Vol. 8, No. 2, 1957 : *Denumerability conditions in locally convex vector spaces*, by JEAN DIEUDONNÉ; *On the artin-Hasse exponential series*, by JEAN DIEUDONNÉ; 2 fasc. 24 cm.

Groupes de Lie et hyperalgèbres de Lie sur un corps de caractéristique $p > 0$ (VII), par JEAN DIEUDONNÉ, in *Math. Annalen*, Bd 134, 1957; 1 fasc. 23 cm.

American Journal of Mathematics, Vol. LXXVIII, No. 3, 1956 : *On a theorem of Lazard*, by JEAN DIEUDONNÉ; Vol. LXXIX, No. 2, 1957 : *Lie groups and Lie hyperalgebras over a field of characteristic* $p > 0$ (VI), by JEAN DIEUDONNÉ; Vol. LXXIX, No. 4, 1957 : *On simple groups of type* B_n, by JEAN DIEUDONNÉ; Vol. LXXX, No. 3, 1958 : *Lie groups and Lie hyperalgebras over a field of characteristic* $p > 0$ (VIII), by JEAN DIEUDONNÉ. Baltimore, The Johns Hopkins Press; 4 fasc. 24 cm.

Remarks on quasi-frobenius Rings, by JEAN DIEUDONNÉ, in *Illinois Journal of Mathematics*, vol. 2, n° 3, 1958; 1 fasc. 25,5 cm.

Un critère de normalité pour les espaces produits, par JEAN DIEUDONNÉ, in *Colloquium mathematicum*, vol. VI, 1958; 1 extrait 25 cm.

Remarques sur la réduction mod *p des groupes linéaires algébriques*, par JEAN DIEUDONNÉ, in *Osaka Math. J.*, vol. 10, 1958; 1 fasc. 25,5 cm.

Sur une propriété des groupes libres, par JEAN DIEUDONNÉ, in *Journal für die reine und angewandte Mathematik*, Bd 204, Heft 1-4, 1960; 1 extrait 28,5 cm.

Quasi-hermitian operators, by JEAN DIEUDONNÉ, in *Proceedings of the international Symposium on linear Spaces*, 1960; 1 extrait 24 cm.

L'œuvre mathématique de C. F. Gauss, par JEAN DIEUDONNÉ. Paris, Palais de la Découverte, 1961; 1 fasc. 18 cm.

Les groupes classiques, par JEAN DIEUDONNÉ. Extrait de *Mathématiques du XXe siècle*, vol. III, 1962; 1 fasc. 24 cm.

Hyperalgèbres et groupes formels, par JEAN DIEUDONNÉ. Estratto dai *Seminari dell'Istituto nazionale di Alta Matematica*, 1962-1963; 1 extrait 24,5 cm.

Recent developments in mathematics, by JEAN DIEUDONNÉ. Extrait de *American Mathematical Monthly*, vol. 71, n° 3, 1964; 1 extrait 25,5 cm.

Histoire générale des Sciences. Tome III : La science contemporaine; Vol. II : Le xxe siècle; Chap. II : *Algèbre et Topologie*; Chap. X : *La vie mathématique au XXe siècle*, par JEAN DIEUDONNÉ. Paris, Presses Universitaires de France; 2 fasc. 22,5 cm.

Collection *Les beautés de la nature. Avant que nature meure*, par JEAN DORST. Préface de S. A. R. le Prince BERNHARD et de M. ROGER HEIM. Neuchâtel, Suisse, Delachaux et Niestlé, 1965; 1 vol. 21,5 cm.

Société chimique de France. *Journées Chevreul*, Angers, 22-24 mai 1964; 1 fasc. 27 cm.

Congrès des Sociétés savantes. 85ᵉ, 1960 : *Les origines de la métallographie microscopique*, par JOSEPH LAISSUS; 89ᵉ, Lyon, 1964 : *Pierre Barrère* (1690-1755), *médecin botaniste à Cayenne, correspondant d'Antoine de Jussieu*, par JEAN CHAIA; 2 fasc. 24 cm.

Faculté des Sciences de Paris. *Séminaire de théorie du potentiel*, dirigé par MARCEL BRELOT, GUSTAVE CHOQUET et JACQUES DENY, 8ᵉ année : 1963-1964. Paris, Secrétariat mathématique, 1965; 1 fasc. 27 cm.

Fondation Edmond de Rothschild. *Institut de Biologie physicochimique. Rapports sur les travaux effectués au cours de l'année* 1964. Paris, 1 fasc. 24,5 cm.

Congrès international de physique nucléaire, Paris, 2-8 juillet 1964, préparé par Mᵐᵉ P. GUGENBERGER. Vol. I : *Rapports et discussions*; Vol. II : *Communications*. Paris, Éditions du Centre national de la Recherche scientifique, 1964; 2 vol. 24 cm.

Les applications du froid en pays tropical. Colloque international d'Abidjan (Côte-d'Ivoire), décembre 1964. Annexe 1964-3. Supplément au *Bulletin de l'Institut international du Froid*, Paris; 1 vol. 24 cm.

Les Psychodysleptiques, poisons de l'esprit, par JEAN THUILLIER. Paris, Palais de la Découverte, 1964; 1 fasc. 18 cm.

Théorie du puits. Application à la méthode de Porchet, par F. FERRARI. Extrait de *La Houille blanche*, nº 8, 1964; 1 tirage à part 29 cm.

Diffraction d'une onde cylindrique (ou plane) par un cylindre parabolique de génératrices parallèles à l'onde, par LOUIS ROBIN. Extrait des *Annales des Télécommunications*, t. 19, nᵒˢ 11-12, 1964; 1 tirage à part 29,5 cm.

Stability of nonlinear control systems, by SOLOMON LEFSCHETZ. New York, London, Academic Press, 1965; 1 vol. 23,5 cm.

Antibiotic Therapy for Staphylococcal Diseases, by HENRY WELCH and MAXWELL FINLAND. Foreword by FÉLIX MARTI-IBANEZ. New York, Medical Encyclopedia, s. d.; 1 vol. 23,5 cm.

The antibiotic saga, by HENRY WELCH and FÉLIX MARTI-IBANEZ. New York, Medical Encyclopedia, 1960; 1 vol. 19 cm.

A guide to antibiotic therapy, by HENRY WELCH. New York, Medical Encyclopedia, 1959; 1 vol. 26 cm.

Supplement to a Bibliography of the Works of Antoine-Laurent Lavoisier (1743-1794) by DENIS I. DUVEEN. London, Dawsons of Pall Mall, 1965; 1 vol. 26 cm (présenté par M. Marcel Delépine).

The Institute for advanced study, by WILLIAM HUEBSCH and MARSTON MORSE, 1961; 1 vol. 28 cm (multicopié).

Extraits de *Rendiconti del Circolo matematico di Palermo*, serie II, t. XI, 1962 : *Diffeomorphisms of manifolds*, by WILLIAM HUEBSCH and MARSTON MORSE; *Analytic diffeomorphisms approximating* C^m*-diffeomorphisms*, by WILLIAM HUEBSCH and MARSTON MORSE; 2 fasc. 24,5 cm.

An arbitrarily small analytic mapping into R_+ *of a proper, regular, analytic r-Manifold in* E_m, by MARSTON MORSE. Milano, Istituto Lombardo di Scienze e Lettere, 1963; 1 fasc. 24,5 cm.

Extraits de *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Vol. 50, No. 6, 1963 : *The dependence of the Schœnflies extension on an accessory parameter* (*The topological Case*), by WILLIAM HUEBSCH and MARSTON MORSE; Vol. 51, No. 1, 1964 : *The Bowl theorem and a model nondegenerate function*, by WILLIAM HUEBSCH and MARSTON MORSE; 2 tirages à part 25,5 cm.

Conditioned differentiable isotopies, by WILLIAM HUEBSCH and MARSTON MORSE. Reprinted from *Differential analysis*, 1964; 1 fasc. 24,5 cm.

Université de Tirana, 1954 : *Fjalor i Gjuhës shqipe*; 1 vol. 24,5 cm.

Id., 1956 : *Studime gjuhësore*, par ALEKSANDER XHUVANI; 1 vol. 21 cm.

Id., 1959 : *Motive popullore shqiptare tekstili e trikotazhi*. Dekoratore : IKBAL MUSTAFA; 1 vol. 36 cm.

Id., 1962 : *Flora e Tiranës*, par K. Paparisto, Xh. Qosja et M. Demiri; 1 vol. 17 cm.

Id., 1962 : *Thirrje dhe Trakie të partisë komuniste të Shqipërise* 1941-1944; 1 vol. 21 cm.

Id., 1962 : *Rilindja Kombëtare Shqiptare*. Piktorë; Dhimiter Mborja et Angjelin Vuksani; 1 vol. 34 cm.

Id., 1963 : *Dy drama : në tufan; MBI; Gërmadha*, par Fadil Paçrami; 1 vol. 18 cm.

Id., 1963 : *E Drejta kushtetuese e Republikës popullore të Shqipërisë*, par Dhimo M. Dhima; 1 vol. 23 cm.

Id., 1963 : *Gjeografia fizike e Shqipërisë*, par Pandi Geço; 1 vol. 20,5 cm.

Id., 1964 : *Vjetari Statistikor*. I. *R. P. Sh*; 1 vol. 24 cm.

Claude Bernard. Cahier de notes (1850-1860), présenté et commenté par Mirko Drazen Grmek. Préface de M. Robert Courrier. Paris, Gallimard, 1965; 1 vol. 20,5 cm.

Histoire du curare. Les poisons de chasse en Amérique du Sud, par Jehan Vellard. Paris, Gallimard, 1965; 1 vol. 22,5 cm (présenté par M. Roger Heim).

Premier Ministre. Commissariat à l'Énergie atomique. Rapport C. E. A.-R 2603 : *Quelques propriétés de la matière aux très hautes températures et fortes pressions (Équation d'état, Opacité)*, par André Gervat. Thèse. Rapport C. E. A.-R 2745 : *Contribution à l'étude du mode déflecteur dans un guide circulaire à iris*, par Harald Hahn. Thèse. Centre d'Études nucléaires de Saclay, 1965; 2 fasc. 27 cm.

Les séparations par les résines échangeuses d'ions, par B. Trémillon. Préface de G. Charlot. Paris, Gauthier-Villars, 1965; 1 vol. 25 cm.

Tables de logarithmes de logarithmes log-log. *Logarithmes de cologarithmes* log-colog. *Logarithmes*-log *à six décimales*, par G. Barrière. Paris, Gauthier-Villars, 1965; 1 vol. 27 cm.

Collection de Logique mathématique, série A, n° 18. *Recherches sur la théorie générale des systèmes formels*, par Jean Porte. Paris, Gauthier-Villars et Louvain, E. Nauwelaerts, 1965; 1 vol. 24 cm.

Ministère de l'Éducation nationale. Comité des Travaux historiques et scientifiques. *Actes du* 88e *Congrès national des Sociétés savantes, Clermont-Ferrand,* 1963. *Section de Géographie*. Paris, Imprimerie Nationale, 1964; 1 vol. 25 cm.

Adanson. The bicentennial of Michel Adanson's « Famille des plantes ». Part II. The Hunt Botanical Library, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, Pennsylvania, 1964; 1 vol. 25 cm.

Cuadernos de historia de la salud publica. 28. *Laura Martinez de Carvajal y del Camino*, par Maria Julia de Lara. La Habana, 1964; 1 vol. 23 cm.

Juicios y come, tarios a la obra de Beauperthuy. Caracas, 1964; 1 vol. 23 cm.

Zwanzig Jahre Araldit-Funktionserfindung : *The invention of Araldite* (1944-1964). *Die Bindefunktion der äthoxylin-(Epoxy-) Harze* und *The recognition of the bonding properties of epoxy (ethoxyline) resins*, by Eduard Preiswerk. Basel, Birkhäuser Verlag, 1965; 1 tirage à part 30 cm.

Conférence internationale des Arts chimiques. Paris, 21 avril-2 mai 1965, in *Chimie et Industrie*. Paris, 1965; 1 vol. 27 cm.

Conseil international des Unions scientifiques. *Committee on Space Research (COSPAR). Rapport national de la France à la* 8e *Assemblée générale*, à Buenos Aires, 10-21 mai 1965. Paris, 1965; 1 fasc. 27 cm.

Uprawa hydroponiczna Roslin, par Zofia Gumińska. Wroclaw, 1964; 1 vol. 24 cm.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Une généralisation du théorème de Bolzano pour la connexité.* Note (*) de M. **Spiros Zervos**, présentée par M. Paul Montel.

Les notions générales introduites dans [1] donnent ci-dessous divers énoncés abstraits, unifiant et généralisant plusieurs faits connus. Ainsi, par exemple, le théorème de Bolzano pour la préservation de la connexité par les surjections continues, la correspondance entre les idéaux premiers des anneaux homomorphes et celle entre les sous-espaces complets des espaces uniformes séparés et complets sont des cas particuliers d'un même fait abstrait. On donne un principe général pour la formation de propositions.

Terminologie, notations et abréviations. — Celles de notre Note [1], notée ci-dessous N. S. 1. Net = net de Kelley; dans N. S. 1. et ici nous considérons des nets seulement dans des espaces séparés. Étant donné une sef Γ et un élément $\beta \in B$, on désignera par $\check{\Theta}$ l'ensemble, éventuellement vide, des solutions de l'équation (en x) $s(x) = \beta$; l'ensemble des $\theta \in \Theta$ tels que $\overline{\overline{I}}_\theta = p$ (cardinal), sera noté $\Theta^{(p)}$ et l'on posera $\check{\Theta}^{(p)} = \check{\Theta} \cap \Theta^{(p)}$.

Lemme 1.*a*. — *Soient* Γ *et* Γ' *deux sef,* $f = (f^{(1)}, f^{(2)})$ *un homomorphisme* $\Gamma \to \Gamma'$ *et* β *un élément donné de* B; *posons* $\beta' = f^{(2)}(\beta)$. *Alors,* 1° $f_\star^{(1)}$ *transforme les solutions de l'équation* $s(x) = \beta$ *en solutions de l'équation* $s'(y) = \beta'$; *donc,* $f_\star^{(1)}(\check{\Theta}) \subseteq \check{\Theta}'$; *et* 2° *si* $(\Theta_j)_{j \in \mathcal{J}}$ et $(\Theta'_j)_{j \in \mathcal{J}}$ *sont des familles de parties resp. de* Θ *et de* Θ', $f_\star^{(1)}(\check{\Theta} \cap (\cap \Theta_j)) \subseteq \check{\Theta}' \cap (\cap \Theta'_j)$.

Démonstration. — 1° $s(\theta) = \beta$ implique que $f^{(2)}(s(\theta)) = f^{(2)}(\beta)$, donc que $s'(f_\star^{(1)}(\theta)) = \beta'$; 2° est conséquence de 1°.

Le lemme 1.*a* possède plusieurs corollaires; en voici quelques-uns :

L.1.*a*.1. — $\mathcal{J} = \{2\}$, $\Theta_2 = \Theta^{(p)}$ *et* $\Theta'_2 = \Theta'^{(p)}$. *Alors,* 2° *donne* $f_\star^{(1)}(\check{\Theta}^{(p)}) \subseteq \check{\Theta}'^{(p)}$.

L.1.*a*.2. — $\mathcal{J} = \{1\}$, $A = A_1 \cup A_2$ (resp. $A' = A'_1 \cup A'_2$), *avec* $A_1 \cap A_2$ (resp. $A'_1 \cap A'_2) = \emptyset$, $A_\rho \neq \emptyset$ et $f^{(1)}(A_\rho) \subseteq A'_\rho (\rho = 1, 2)$; Θ_1 (resp. Θ'_1) *est l'ensemble des* θ (resp. θ') *dans l'expression desquels* $(a_\iota)_{\iota \in I_\theta}$ [resp. $(a'_\iota)_{\iota \in I_{\theta'}}$] *contient exclusivement des* $a_\iota \in A_2$ (resp. $a'_\iota \in A'_2$). *Alors,* 2° *donne* $f_\star^{(1)}(\check{\Theta} \cap \Theta_1) \subseteq \check{\Theta}' \cap \Theta'_1$.

Cas particulier : $A_1 = \overset{-1}{f}{}^{(1)}(A'_1)$; alors, on a nécessairement $f^{(1)}(A_1) = A'_1$ et $f^{(1)}(A_2) \subseteq A'_2$.

L.1.*a*.3. — $\mathcal{J} = \{1, 2\}$, Θ_1 *et* Θ'_1 *sont ceux de* L.1.*a*.2 *et* Θ_2 *et* Θ'_2 *sont ceux de* L.1.*a*.1. *Alors,* 2° *donne* $f_\star^{(1)}(\check{\Theta} \cap \Theta_1) \subseteq \check{\Theta}' \cap \Theta'_1$.

L.1.*a*.4. — $A \times A \subseteq \Theta$, $A' \times A' \subseteq \Theta'$ *et* α *est un élément donné de* A. *Alors,* 1° *implique que si l'équation (en* t) $s((\alpha, t))$ [resp. $s((t, \alpha))] = \beta$ *possède la solution* $\alpha^\star$, *l'équation en* z $s'((f^{(1)}(\alpha), z))$ [resp. $s'((z, f^{(1)}(\alpha)))] = \beta'$ *possède la solution* $f^{(1)}(\alpha^\star)$.

Le lemme 1.*a* entraîne le

THÉORÈME 1.*a*. — *Sous les hypothèses générales du lemme* 1.*a*, *on a les conclusions respectives :* 1° $\check{\Theta}' = \emptyset$ *implique que* $\check{\Theta} = \emptyset$; *et* 2° $\check{\Theta}' \cap (\cap \Theta'_j) = \emptyset$ *implique que* $\check{\Theta} \cap (\cap \Theta_j) = \emptyset$.

L.1.*a*.1, L.1.*a*.2 et L.1.*a*.3 entraînent les conséquences respectives : T.1.*a*.1. $\check{\Theta}'^{(p)} = \emptyset$ implique que $\check{\Theta}^{(p)} = \emptyset$; T.1.*a*.2. $\check{\Theta}' \cap \Theta'_1 = \emptyset$ implique que $\check{\Theta} \cap \Theta_1 = \emptyset$; T.1.*a*.3. $\check{\Theta}'^{(p)} \cap \Theta'_1 = \emptyset$ implique que $\check{\Theta}^{(p)} \cap \Theta_1 = \emptyset$.

LEMME 1.*b*. — *Soient* $(\Gamma_\lambda)_{\lambda \in \Lambda}$ *et* $(\Gamma'_\lambda)_{\lambda \in \Lambda}$ *deux sof*, $f = (f_\lambda : \Gamma_\lambda \to \Gamma'_\lambda)_{\lambda \in \Lambda}$ *un homomorphisme et, pour chaque* $\lambda \in \Lambda$, β_λ *un élément donné de* B_λ; *posons* $\beta'_\lambda = f^{(2)}_\lambda(\beta_\lambda)$. *Alors,* 1° $f^{(1)}_{\lambda *}(\check{\Theta}_\lambda) \subseteq \check{\Theta}'_\lambda$; *et* 2° *si* $(\Theta_{\lambda,j})_{j \in \mathfrak{J}}$ *et* $(\Theta'_{\lambda,j})_{j \in \mathfrak{J}}$ *sont des familles de parties resp. de* Θ_λ *et de* Θ'_λ, $f^{(1)}_{\lambda *}\left(\check{\Theta}_\lambda \cap \left(\bigcap_j \Theta_{\lambda,j}\right)\right) \subseteq \check{\Theta}'_\lambda \cap \left(\bigcap_j \Theta'_{\lambda,j}\right)$.

Corollaires L.1.*b*.1-L.1.*b*.4 et théorème 1.*b* évidents. On a aussi le

LEMME 1.*c*. — *Hypothèses :* Les hypothèses générales du lemme 1.*b*, plus l'hypothèse que l'intersection des Θ_λ (resp. Θ'_λ) ($\lambda \in \Lambda$), notée Δ (resp. Δ') est non vide et que les restrictions $\Delta \to \Delta'$ des $f^{(1)}_{\lambda *}$ coïncident. *Conclusions :* 1° Cette restriction commune $\Delta \to \Delta'$ transforme toute solution du système d'équations $(s_\lambda(x) = \beta_\lambda)_{\lambda \in \Lambda}$ en x en solution du système d'équations $(s'_\lambda(y) = \beta'_\lambda)_{\lambda \in \Lambda}$ en y. Notations : $\check{\Theta}$ (resp. $\check{\Theta}'$) = l'ensemble des solutions du système des équations en x (resp. y). Alors, $f^{(1)}_{\lambda *}(\check{\Theta}) \subseteq \check{\Theta}'$. 2° $f^{(1)}_{\lambda *}\left(\check{\Theta} \cap \left(\bigcap_{\lambda,j} \Theta_{\lambda,j}\right)\right) \subseteq \check{\Theta}' \cap \left(\bigcap_{\lambda,j} \Theta'_{\lambda,j}\right)$.

Corollaires L.1.*c*.1-L.1.*c*.4 évidents.

THÉORÈME 1.*c*. — *Sous les hypothèses générales du lemme* 1.*c*, *on a que* 1° $\check{\Theta}' = \emptyset$ *implique que* $\check{\Theta} = \emptyset$; *et* 2° $\check{\Theta}' \cap \left(\bigcap_{\lambda,j} \Theta'_{\lambda,j}\right) = \emptyset$ *implique que* $\check{\Theta} \cap \left(\bigcap_{\lambda,j} \Theta_{\lambda,j}\right) = \emptyset$.

T.1.*c*.1. — $\bigcap_\lambda \check{\Theta}'^{(p)}_\lambda = \emptyset$ *implique que* $\bigcap_\lambda \check{\Theta}^{(p)}_\lambda = \emptyset$.

T.1.*c*.2. $\check{\Theta}' \cap \left(\bigcap_\lambda \Theta'_{\lambda,1}\right) = \emptyset$ *implique que* $\check{\Theta} \cap \left(\bigcap_\lambda \Theta_{\lambda,1}\right) = \emptyset$.

T.1.*c*.3. $\left(\bigcap_\lambda \check{\Theta}'^{(p)}_\lambda\right) \cap \left(\bigcap_\lambda \Theta'_{\lambda,1}\right) = \emptyset$ *implique que*

$$\left(\bigcap_\lambda \check{\Theta}^{(p)}_\lambda\right) \cap \left(\bigcap_\lambda \Theta_{\lambda,1}\right) = \emptyset.$$

On pourrait aisément donner des variantes, généralisations ou corollaires des résultats précédents. On a, d'autre part, plusieurs applications; citons-en quelques-unes, assez directes.

A.1. *Sef-structures algébriques.* — A.1.*a*. Soient Γ (resp. Γ') une structure d'une loi de composition interne partout définie et $f = (f^{(1)}, f^{(1)})$ un homomorphisme $\Gamma \to \Gamma'$. Ici $\Gamma = (A, A \times A, A, s)$, où $s((a_{\iota_1}, a_{\iota_2})) = a_{\iota_1} . a_{\iota_2}$, etc. Plusieurs résultats simples peuvent alors être retrouvés par l'application

du lemme 1.*a*, 1°, de L.1.*a*.4 et de N.S.1. Par exemple, si Γ possède l'unité, $f(\Gamma)$ possède l'unité $f^{(1)}(e)$. Si Γ est un groupe, aussi $f(\Gamma)$ est un groupe et f transforme les sous-groupes de Γ en des sous-groupes de $f(\Gamma)$; si Γ et Γ′ sont des groupes, $\overset{-1}{f}$ transforme les sous-groupes de Γ′ en des sous-groupes de Γ. A.1.*b*. Soient Γ (resp. Γ′) des espaces vectoriels et $f=(f^{(1)}, f^{(1)})$ une application linéaire $\Gamma \to \Gamma'$. Ici $\Gamma = (A, T\times(A\times A), A, s)$, où $s((\tau;\ (a_{\iota_1}, a_{\iota_2}))) = \tau(a_{\iota_1}+a_{\iota_2})$, etc. Le lemme 1.*a*, L.1.*a*.4 et N.S.1 donnent : f (resp. $\overset{-1}{f}$) transforme les sous-espaces vectoriels de Γ (resp. Γ′) en des sous-espaces vectoriels de Γ′ (resp. Γ).

A.2. *Sof-structures algébriques.* — I. Soient $(\Gamma_\lambda)_{\lambda=1,2}$ et $(\Gamma'_\lambda)_{\lambda=1,2}$ des anneaux commutatifs avec unité (e_2 resp. e'_2) et $(f_\lambda : \Gamma_\lambda \to \Gamma'_\lambda)_{\lambda=1,2}$ un homomorphisme. Ici $\Gamma_\lambda = (A,\ A\times A,\ A,\ s_\lambda)$ ($\lambda = 1, 2$) et $s_1((a_{\iota_1}, a_{\iota_2})) = a_{\iota_1}+a_{\iota_2}$, $s_2((a_{\iota_1}, a_{\iota_2})) = a_{\iota_1}.a_{\iota_2}$, etc.; on suppose que $f_1^{(1)} = f_1^{(2)} = f_2^{(1)} = f_2^{(2)}$ et que $f_2^{(1)}(e_2) = e'_2$. Le lemme 1.*b*, L.1.*b*.4 et N.S.1 donnent alors : f (resp. $\overset{-1}{f}$) transforme les sous-anneaux, resp. les idéaux de Γ (resp. Γ′) en des sous-anneaux, resp. des idéaux de Γ′ (resp. Γ). II. Désignons Γ_2, Γ'_2 et $f_2^{(1)} = f_2^{(2)}$ plus simplement par Γ, Γ′ et $f^{(1)}$ et démontrons le résultat bien connu suivant : *Si* $\Gamma'^{\star}$ *est un idéal premier de* Γ′, $\overset{-1}{f}(\Gamma'^{\star})$ *est un idéal premier de* Γ; *donc, si* Γ′ *est un anneau d'intégrité, l'idéal* $\overset{-1}{f}{}^{(1)}(0)$ *est premier.*

Démonstration. — Si $\Gamma'^{\star} \supseteq f(\Gamma)$, $\overset{-1}{f}(\Gamma'^{\star}) = \Gamma$; il suffit donc de considérer le cas $\Gamma'^{\star} \subset f(\Gamma)$.

Posons A'_1 = l'ensemble des éléments de $\Gamma'^{\star}$, $A'_2 = A' - A'_1$, $A_1 = \overset{-1}{f}{}^{(1)}(A'_1)$, $A_2 = A - A_1$, et soit β′ un élément arbitrairement choisi de A'_1. Alors, T.1.*a*.3 donne que, puisqu'il n'existe pas de solution $\theta' = (a'_{\iota_1}, a'_{\iota_2})$ de $s'(\theta') = \beta'$, avec $a'_{\iota_1}, a'_{\iota_2} \in A'_2$ (A'_1 étant un idéal premier), il n'existe pas aussi de solution $\theta = (a_{\iota_1}, a_{\iota_2})$ de $s(\theta) = \beta$ ($\beta \in \overset{-1}{f}(\beta')$), avec $a_{\iota_1}, a_{\iota_2} \in A_2$; or, quand β′ décrit A'_1, β décrit A_1. *On peut donc considérer le résultat souligné comme un cas particulier du théorème* 1.*a*. Les considérations précédentes et N.S.1 permettent aussi de retrouver le résultat connu : f transforme les idéaux premiers contenant $\overset{-1}{f}{}^{(1)}(0)$ en des idéaux premiers de $f(\Gamma)$.

A.3. *Sof-treillis des ouverts (resp. fermés) d'un espace topologique.* — Posons la définition : *Étant donnés un espace topologique* E *et un nombre cardinal* $p > 0$, *on appellera* E « *p-connexe* » *s'il n'existe pas de partition de* E *en* p *ouverts non vides.* Alors : « 2-connexe » signifie « connexe »; si $0 < p_1 \leq p_2$, la p_1-connexité de E entraîne sa p_2-connexité.

Soit E un espace topologique. Posons A = treillis des ouverts de E, H_1 (resp. H_2) = l'ensemble des familles non vides quelconques (resp. finies) d'ouverts de E, $s_1((a_\iota)_{\iota\in I_0}) = \bigcup a_\iota$, $s_2((a_\iota)_{\iota\in I_0}) = \bigcap a_\iota$ et $\Gamma_\iota = (A, H_\lambda, A, s_\lambda)$ ($\alpha = 1, 2$). Considérons maintenant deux espaces topologiques E et E′ et une surjection continue $\sigma : E' \to E$; définis-

sons $(\Gamma'_\lambda)_{\lambda=1,2}$ et $(\Gamma_\lambda)_{\lambda=1,2}$ comme ci-dessus. Puisque σ est continue, $\overset{-1}{\sigma}$ induit une application $f^{(1)} : A \to A'$ et $(f^{(1)}, f^{(1)}) : \Gamma_\lambda \to \Gamma'_\lambda (\lambda = 1, 2)$ est un homomorphisme, donc $((f^{(1)}, f^{(1)}) : \Gamma_\lambda \to \Gamma'_\lambda)_{\lambda=1,2}$ est un homomorphisme. σ étant surjective, $\overset{-1}{\sigma}$ est injective, donc aussi $f^{(1)}$. Posons $b_1 = E$, $b_2 = \emptyset$, $A'_{11} = A'_{21} = \{\emptyset\}$; alors $b'_1 = E'$, $b'_2 = \emptyset$, $A_{11} = A_{21} = \{\emptyset\}$. T.1.*b*.3 donne alors : *L'image continue d'un espace topologique p-connexe est p-connexe.* Pour $p = 2$, on obtient le théorème bien connu « de Bolzano ».

Remarque. — Étant donnés deux espaces topologiques E et E' et une surjection continue $\sigma : E \to E'$, $\overset{-1}{\sigma}$ induit un *isomorphisme* du treillis des ouverts A' de E' dans le treillis des ouverts A de E. Si donc on forme une propriété d'un tel treillis (qui se reflète nécessairement à une propriété de l'espace initial) qui soit préservée par les isomorphismes, par exemple la « non p-connexité » de l'espace, on a que *si* A (*donc* E) *possède la négation de cette propriété,* A' (*donc* E') *la possède aussi.* C'est un principe de formation de propositions, qui pourrait être appelé « principe de Bolzano ». *Exemple : Soient p et q des cardinaux* > 0. *Alors, si* E' *n'est pas réunion de p ouverts dont chaque q ont une intersection vide* (resp. non vide), E *également n'est pas une telle réunion.*

A.4. *Sef-espaces topologiques.* — Soit A (resp. A') un espace topologique séparé et $f^{(1)}$ une surjection continue $A \to A'$; posons $\Gamma = (A, H, A, s)$, où H est l'ensemble des nets convergents de A et $s((a_\iota)_{\iota \in I_0}) = \lim(a_\iota)$; de même pour Γ'. Si l'on pose $f = (f^{(1)}, f^{(1)})$, f est un homomorphisme $\Gamma \to \Gamma'$.

A.4.*a*. Dire que A est compact revient à dire que tout net de A possède un sous-net convergent. L.1.*a* conduit aisément au théorème connu « de Weierstrass », pour la préservation de la compacité par les applications continues. A.4.*b*. Soit $A' = A'_1 \cup A'_2$ une partition de A'; si A'_ρ est fermé, $A_\rho = \overset{-1}{f}{}^{(1)}(A'_\rho)$ également est fermé ($\rho = 1, 2$), d'où le théorème déjà cité de Bolzano, pour $f^{(1)} : A \to A'$.

A.5. *Sef-espaces uniformes.* — Soit A un espace uniforme séparé et complet, A' un espace uniforme séparé et $f^{(1)} : A \to A'$ une surjection continue $A \to A'$; même définition de Γ et Γ' que dans A.4. Ici aussi $f = (f^{(1)}, f^{(1)}) : \Gamma \to \Gamma'$ est un homomorphisme. Soit $A' = A'_1 \cup A'_2$ une partition de A' telle que A'_2 soit un sous-espace complet de A'. T.1.*a*.3 implique alors que $A_2 = \overset{-1}{f}{}^{(1)}(A'_2)$ soit également un sous-espace complet de A. Il est, d'autre part, évident que si E' est complet, $f^{(1)}$ transforme les sous-espaces complets de E en sous-espaces complets de E' (conséquence de L.1.*a*).

(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) S. P. Zervos, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3809.

(*Université d'Athènes, Dépt des Mathématiques, 52, rue Solone, Athènes, Grèce.*)

ALGÈBRE. — *Méthodes fonctorielles sur l'axiomatique des systèmes de générateurs, des rangs, etc.* Note (*) de M. **Pierre Robert**, présentée par M. René Garnier.

Après avoir étudié quelques problèmes de structure dans Φ (2), on présente des équivalences de structures, certaines prévues et étudiées par H. Whitney (3) pour les ensembles finis, R. Rado (4) pour les rangs, B. Jönsson (5) pour les fermetures et les treillis, etc.; mais les catégories structures et les systèmes de générateurs ou circuits (par opposition aux fermetures et treillis) apportent quelques nouveautés.

Les parties 1, 2, 3, 4.1 se trouvent dans (1) et (2).

4.2. *Image réciproque d'une structure; structure induite.*

Théorème 10. — *Soient* E, (F, ψ) *et* $f \in \mathrm{F}^{\mathrm{E}}$. *Alors :*

$$f^{-1} \circ \psi \circ f \in \Phi(\mathrm{E}),$$

c'est la « structure image réciproque par f de (F, ψ) » (7).

On utilise souvent le résultat suivant : un $\mathcal{L}$*-espace* est un terme (E, $\mathcal{L}$) formé d'un ensemble E et d'une partie $\mathcal{L}$ *de caractère fini* de $\mathfrak{P}(\mathrm{E})$. Une application f de $\mathcal{L}$ dans $\mathcal{L}'$ est dite de caractère fini si

$$\forall \mathrm{X} \in \mathcal{L}, \quad f(\mathrm{X}) = \mathrm{U} f(\mathrm{Y}) \quad [\mathrm{Y} \in \mathcal{F}(\mathrm{X})].$$

Alors « *tout produit fini d'applications de caractère fini est de caractère fini* ».

On retrouve en particulier la structure induite vue en (8).

4.3. *Structure produit.* — Un φ-espace E est dit *quasi-grossier* si $\varphi(x) = \mathrm{E}$ pour tout x.

Théorème 11. — *Soit* $(\mathrm{E}_i, \varphi_i)$ *et* $\mathrm{E} = \Pi\, \mathrm{E}_i$. *La structure produit (si elle existe) est la borne inférieure* θ *des* $\varphi \in \Phi(\mathrm{E})$ *telles que* $\varphi \subset \sigma$, *où* $\sigma(\mathrm{X}) = \Pi\, \varphi_i(\mathrm{pr}_i(\mathrm{X}))$ *pour tout* $\mathrm{X} \subset \mathrm{E}$. *On a* $\theta = \sigma \in \Phi(\mathrm{E})$ *si et seulement si tous les* φ_i*-espaces* E_i, *sauf un au plus, sont quasi-grossiers; sinon, il existe en général plusieurs* φ *minimales telles que* $\varphi \subset \sigma$: *la structure produit n'existe pas. Il en est ainsi si trois* E_i *au moins ne sont pas quasi-grossiers.*

4.4. *Image directe d'une structure; structure quotient.* — On démontre d'abord que : soient $f \in \mathrm{F}^{\mathrm{E}}$, $\varphi \in \Phi(\mathrm{E})$, $\mathcal{E}$ l'ensemble des $\tau \in \Phi(\mathrm{E})$ tels que $\tau \supset \varphi$ et $\tau \supset f^{-1} \circ f$, et $\mathcal{F}$ l'ensemble des $\psi \in \Phi(\mathrm{F})$ tels que $f \in \Phi((\mathrm{E},\varphi),(\mathrm{F},\psi))$. Alors

$$a : \quad \tau \to \psi[z \to (f \circ \tau \circ f^{-1}(z)) \cup z]$$

est une injection croissante de $\mathcal{E}$ dans $\mathcal{F}$, et

$$b : \quad \psi \to f^{-1} \circ \psi \circ f$$

est une surjection croissante de $\mathcal{F}$ sur $\mathcal{E}$ (*a admet b comme inverse à gauche*).

Comme la structure image directe de φ (si elle existe) est le plus grand élément de $\mathcal{F}$, et comme a et b mettent en correspondance biunivoque *les éléments maximaux de* $\mathcal{E}$ *et* $\mathcal{F}$, on dit que *f est* φ*-compatible* si φ et $f^{-1} \circ f$

ont une borne inférieure dans $\Phi(E)$ (*idem.* pour relation d'équivalence φ-compatible) et l'on a :

Théorème 12. — *Soient* (E, φ), F *et* $f \in F^E$. *La structure image directe* θ *de* (E, φ) *par* f *existe si et seulement si* f *est* φ-*compatible. Si* τ *est alors la borne inférieure de* φ *et* $f^{-1} \circ f$, *on a* $\theta : z \to \theta(z) = (f \circ \tau \circ f^{-1}(z)) \cup z$ *et* τ *est l'image réciproque de* θ *par* f.

De même pour la structure quotient. On construit R non φ-compatible; mais si f est injective, θ existe, et mieux :

Théorème 13. — *Soit* (E_i, φ_i), E *l'ensemble somme des* E_i, u_i *l'injection canonique de* E_i *dans* E *et* $E'_i = u_i(E_i)$ [9]. *La structure somme directe des* E_i *est* $\theta : X \to \bigcup (u_i \circ \varphi_i \circ u_i^{-1}(X))$ $[i \in I]$. *Alors* (E'_i) *est* θ-*disjointe, et* $f \in \Phi_{(P)}((E, \theta), (F, \psi))$ *si et seulement si pour tout* i, $f \circ u_i \in \Phi_{(P)}((E_i, \varphi_i), (F, \psi))$.

5. Liens avec les autres structures; systèmes d'axiomes équivalents.

5.1. *La structure de treillis géométrique; 1-réduction.* — T (resp. T_1) est la catégorie des treillis géométriques, les morphismes étant les homomorphismes de treillis complets avec éléments universels (resp. et avec éléments nuls).

5.1.1. F : $(E, \varphi) \to T(E, \varphi)$ et $u \to Fu = « u^{-1} »$ est un *foncteur* (*non q.-ens.*) *de* Φ *dans* T^* [*voir* [2], théor. 4]; F n'est ni injectif, ni fidèle; mais il est presque surjectif.

5.1.2. Soit Φ' la *sous-catégorie* de Φ dont les morphismes sont les homomorphismes réguliers, i. e. tels que $f^{-1}(\varphi'(\emptyset)) = \varphi(\emptyset)$. Alors pour tout $A \in T(E, \varphi)$, $\Phi'((E, \varphi_A), (F, \psi))$ est identique à l'ensemble des homomorphismes f de (E, φ) dans (E', φ') tels que $f^{-1}(\varphi'(\emptyset)) = A$ (i. e. on a les mêmes applications sous-jacentes); d'où par « quotients » dans Φ et T, F devient $F' : \Phi' \to T_1^*$.

5.1.3. — Soit G : $T \to$ le φ-espace grossier $o = \{o\}$ si $|T| = 1$, et $T \to (P(T), \varphi)$ si $|T| \neq 1$, où $\forall V \in T$, $P(V)$ est l'ensemble des points $x \leq V$ et où $\varphi(X) = P(\bigcup x\, [x \in X])$; et

$$[u : T' \to T] \to [Gu : x \in P(T) \to Gu(x) = \cap A' [A' \in T' \text{ et } u(A') \geq x]];$$

alors G est un *foncteur q.-ens. pleinement injectif de* T_1^* dans Φ'. $G(T_1^*) = \Phi_1$ sous-catégorie pleine de Φ' dont les objets sont le φ-espace o et les φ-espaces 1-*réduits*, i. e. vérifiant l'une des propriétés équivalentes :

(1) $\varphi(\emptyset) = \emptyset$ et $\varphi(x) = \{x\}$ pour tout x; (2) tout $X \subset E$ tel que $|X| \leq 2$ est φ-libre; (3) tout φ-circuit a au moins trois éléments. Le foncteur F_1 restriction de F (ou F') à Φ_1, et G sont quasi-inverses, donc Φ_1 et T_1^* sont *équivalentes*.

5.1.4. $F' = F_1 \circ R$, où R est *le foncteur de* 1-*réduction* :

$$(E, \varphi) \to (E_1, \varphi_1) = G \circ F(E, \varphi),$$

1-réduit associé à (E, φ) (si $E_1 \neq o$), alors $\pi : x \in E - \varphi(\emptyset) \to \varphi(x) \in E_1$ est la projection canonique de E sur son 1-réduit, et $[E - \varphi(\emptyset), \varphi \text{ induit}]$ est l'image réciproque par π de (E_1, φ_1); et $[u : E \to E'] \to u_1$ tel que $u_1 \circ \pi = \pi' \circ u$.

En outre, $R \circ R$ est isomorphe à R et il est aisé de relever (E_1, φ_1) ou un morphisme u_1 (seules des conditions de cardinalité interviennent). R est presque surjectif; mais les *structures de treillis géométrique et de φ-espace ne sont pas équivalentes.*

5.1.5. Il y a « *correspondance galoisienne* » entre $\Phi(E)$ et l'ensemble $\mathfrak{S}(E)$ des $T \subset \mathfrak{P}(E)$, treillis géométriques pour l'inclusion et telles que $E \in T$, ainsi :

$$\varphi \to T(E, \varphi) \quad \text{et} \quad T \to \varphi : \quad X \to \varphi(X) = \cap Z \,[Z \in T \quad \text{et} \quad Z \supset X].$$

5.2. *Rangs et fonctions génératrices.* — On appelle rang (resp. faible; resp. très faible) sur un ensemble E toute application r de $\mathcal{F}(E)$ dans N vérifiant les axiomes (R_1) et (R_2) [resp. (R_1) et (R_3); resp. (R_1)], où :

(R_1) $r(\varnothing) = 0$ et $\forall X \in \mathcal{F}(E)$, $\forall x \in E$,

$$r(X + x) = r(X) + k, \qquad \text{où } k = 0 \text{ ou } 1;$$

(R_2) Si $r(X + x) = r(X + y) = r(X)$, alors

$$r(X + x + y) = r(X);$$

(R_3) Si $r(X \cup Y) = r(X) + 1$, $\exists y \in Y$ tel que

$$r(X + y) = r(X) + 1.$$

On note $R(E)$, $R^f(E)$, $R^{tf}(E)$ les ensembles de ces rangs sur E : $R(E) \subset R^f(E) \subset R^{tf}(E)$. On démontre alors le :

THÉORÈME 14. — *Soit r un rang très faible sur* E. *L'application* φ_r :

$$X \subset E \;\to\; \varphi_r(X) = \{x \mid x \in E \quad \text{et} \quad \exists Y \in \mathcal{F}(X),\, r(Y + x) = r(Y)\}$$

vérifie les axiomes 1°, 3° *et* 4° *des φ-espaces* ([8]). *Les propriétés suivantes sont alors équivalentes :*

1° *r est un rang;*

2° *r est un rang faible et* φ_r *est une fermeture;*

3° $\varphi_r \in \Phi(E)$ *et r est un rang faible.*

En outre, dans ce cas, X *est* φ_r*-libre si et seulement si :* $\forall Y \in \mathcal{F}(X)$, $r(Y) = \operatorname{Card} Y$ *et l'on a*

$$\forall X \in \mathcal{F}(E), \qquad \dim \varphi_r(X) = r(X).$$

Pour tout E, $r \to \varphi_r$ et $\varphi \to r_\varphi$ établit une « correspondance galoisienne » entre $\Phi(E)$ et $R(E)$ [l'ordre sur $R(E)$ étant strictement plus fin que l'ordre produit $N^{\mathcal{F}(E)}$]. Notons qu'en général il existe beaucoup de rangs très faibles r (mais non faibles) tels que $\varphi_r \in \Phi(E)$, d'où l'utilité de (R_3). Les axiomes (R_1) et (R_2) ont été introduits par H. Whitney ([3]) pour les ensembles finis, et repris par R. Rado ([4]) pour les ensembles infinis.

5.3. *$\mathcal{L}$-espaces; parties libres, bases et circuits.* — Soit E un ensemble. La donnée de $\mathcal{L} \subset \mathfrak{P}(E)$, de caractère fini, est équivalente à l'*une* des données suivantes :

(1) (parties liées, i. e. non libres) : $l \subset \mathfrak{P}(E)$ telle que :

$$\varnothing \notin l \qquad \text{et} \qquad (\forall X \subset E)\,((X \in l) \Leftrightarrow (\exists Y \in \mathcal{F}(X),\, Y \in l));$$

(2) (circuits, i. e. parties liées minimales) : $\mathcal{C} \subset \mathcal{F}(E)$ telle que $\emptyset \notin \mathcal{C}$ et deux éléments de $\mathcal{C}$ ne soient pas comparables;

(3) (bases, i. e. éléments maximaux de $\mathcal{L}$) : $\mathcal{B} \subset \mathfrak{P}(E)$ telle que deux éléments de $\mathcal{B}$ ne soient pas comparables.

En outre, $\mathcal{L} \to r_{\mathcal{L}} : r_{\mathcal{L}}(X) = \mathrm{Max}\,|Y|\,[Y \subset X$ et $Y \in \mathcal{L}]$ est une injection de l'ensemble des $\mathcal{L}$ de caractère fini, $\mathcal{L} \subset \mathfrak{P}(E)$, dans $R^{\mathcal{J}}(E)$. Ce n'est pas une surjection; mais tous les rangs faibles sont atteints : si r est faible, l'ensemble $\mathcal{L}_r$ des $X \subset E$ tels que : « $\forall Y \in \mathcal{F}(X)$, $r(Y) = |Y|$ » est de caractère fini, et l'on démontre que : $r_{\mathcal{L}_r} = r$.

Théorème 15. — *Soit $\mathcal{L}$ (resp. $\mathcal{C}$) une partie de $\mathfrak{P}(E)$ vérifiant l'axiome* (L_1) : *$\mathcal{L}$ est de caractère fini* [*resp.* (C_1) : $\mathcal{C} \subset \mathcal{F}(E) - \emptyset$ *et deux éléments de $\mathcal{C}$ ne sont pas comparables*]. *Alors*

$$\varphi_{\mathcal{L}} : \quad X \to \varphi_{\mathcal{L}}(X) = X \cup \{x/x \in E \textit{ et } \exists\, Y \in \mathcal{F}(X),\, Y \in \mathcal{L} \textit{ et } Y + x \notin \mathcal{L}\}$$
$$[\textit{resp. } \varphi_{\mathcal{C}} : \quad X \to \varphi_{\mathcal{C}}(X) = X \cup \{x/x \in E \textit{ et } \exists\, Y \in \mathcal{F}(X),\, Y + x \in \mathcal{C}\}]$$

vérifie les axiomes 1°, 3° et 4° des φ-espaces [$\mathcal{C}$ est l'ensemble des circuits de $(E, \mathcal{L})$ si et seulement si $\varphi_{\mathcal{C}} = \varphi_{\mathcal{L}}$]; et les propriétés suivantes sont équivalentes :

a. $\mathcal{L}$ (resp. $\mathcal{C}$) vérifie l'axiome supplémentaire ([3]) : (L_2) $\forall X \in \mathcal{L}$, $\forall Y \in \mathcal{L}$ *tels que* $|X| = |Y| + 1$, $\exists x \in X - Y$ *tel que* $Y + x \in \mathcal{L}$ [*resp.* (C_2), *soient* X, $Y \in \mathcal{C}$, $\forall x \in X \cap Y$ *et* $\forall y \in X - Y$, $\exists Z \in \mathcal{C}$ *tel que* $y \in Z$ *et* $Z \subset X \cup Y - x$);

b. $\varphi_{\mathcal{L}}$ (resp. $\varphi_{\mathcal{C}}$) est une fermeture;

c. $\varphi_{\mathcal{L}} \in \Phi(E)$ [*resp.* $\varphi_{\mathcal{C}} \in \Phi(E)$]

et alors $\mathcal{L}$ (resp. $\mathcal{C}$) est l'ensemble des parties $\varphi_{\mathcal{L}}$-libres (resp. des $\varphi_{\mathcal{C}}$-circuits).

Le système d'axiomes (B_1) et (B_2) de ([3]) est encore valable pour les ensembles infinis, mais *uniquement en dimension finie*. Voici d'autres systèmes d'axiomes équivalents :

1° Axiomes de Haupt, Nöbeling et Pauc ([10]);

2° Axiomes de R. Rado ([5]) (relations d'indépendance).

(*) Séance du 31 mai 1965.

([1]) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4291.

([2]) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4661.

([3]) H. Whitney, *Amer. J. Math.*, 57, 1935, p. 509-533.

([4]) R. Rado, *Canad. J. Math.*, 1, 1949, p. 337.

([5]) R. Rado, *Quar. J. Math.*, 13, 1942, p. 83-89.

([6]) B. Jönsson, *Lattice-theoretic approach to projective and affine geometry* (*Symposium on the Axiomatic Method*, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1959, p. 188).

([7]) N. Bourbaki, *Théorie des Ensembles*, chap. IV, § 2.

([8]) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 34.

([9]) Processus identique à celui de la notion de catégorie réduite vue en ([1]).

([10]) O. Haupt, Nöbeling et Pauc, *J. reine ang. Math.*, 181, 1939, p. 193-217.

(125, *avenue Aristide-Briand, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

ALGÈBRE. — *Sur les images homomorphes d'un demi-groupe ordonné.* Note (*) de M. **Alain Bigard**, présentée par M. Jean Leray.

La recherche des groupes homomorphes à un demi-groupe donné a déjà fait l'objet d'une étude complète [*voir* ([1])]. Nous considérons ici les homomorphismes croissants qui appliquent un demi-groupe ordonné sur un groupe ordonné. Ils sont tous obtenus par le théorème suivant :

Théorème 1. — *Soit* S *un demi-groupe ordonné. Il existe une bijection entre les homomorphismes croissants de* S *sur un groupe ordonné et les parties* H *de* S *possédant les propriétés suivantes*

(1) H *est un sous-demi-groupe*;

(2) H *est héréditaire* ($x \in H$ *et* $y \leq x$ *entraîne* $y \in H$);

(3) H *est réflective* ($xy \in H$ *entraîne* $yx \in H$);

(4) *Pour tout a, il existe un a' tel que* $a'a \in H$ *et tel que* $xa'a \in H$ *entraîne* $x \in H$.

Si φ est un homomorphisme de S sur le groupe ordonné G, on considère l'image réciproque du cône négatif de G, $H = \varphi^{-1}(N)$. H possède les propriétés (1)-(4). La propriété (3) entraîne que, pour tout a, $H^{\cdot}.a = H.^{\cdot}a$.

Si A est une partie de S, on peut appeler $\mathcal{F}$-élément de A un élément $u \in A$ tel que $xu \in A$ entraîne $x \in H$. Cette notion a été rencontrée par L. Fuchs dans un cas particulier du problème envisagé ici ([2]).

La propriété (4) exprime que, pour tout a, $H : a$ contient des $\mathcal{F}$-éléments. On montre que ce sont les éléments qui ont pour image $\varphi(a)^{-1}$. Par suite, $\varphi(a) = \varphi(b)$ si et seulement si $H : a = H : b$. φ est entièrement déterminé par la donnée de H.

Si inversement, on se donne une partie H vérifiant (1)-(4), l'équivalence principale relative à H est une congruence $\mathcal{R}$.

L'ensemble $E = \{u \mid H : u = H\}$ est classe unité.

La condition (4) assure l'existence des inverses dans $S/\mathcal{R}$.

On ordonne $S/\mathcal{R}$ par

$$\mathfrak{A} \leq \mathfrak{B} \iff \exists a \in \mathfrak{A},\ \exists b \in \mathfrak{B},\ H : b \subseteq H : a.$$

Comme H est héréditaire, $a \leq b$ entraîne $H : b \subseteq H : a$, donc l'homomorphisme canonique est croissant.

On vérifie que H est l'image réciproque du cône négatif.

Le cas particulier où H admet un élément maximum a été étudié par M.-L. Dubreil-Jacotin ([3]).

On peut associer à certaines propriétés de G des propriétés de H :

Corollaire 1. — $S/\mathcal{R}$ *est abélien si et seulement si* $x_1 \ldots x_n \in H$ *entraîne* $x_{\sigma(1)} \ldots x_{\sigma(n)} \in H$ *pour toute permutation* σ *de* S_n.

Cette propriété généralise la réflectivité.

COROLLAIRE 2. — *L'ordre de* $S/\mathcal{R}$ *est isolé si et seulement si* H *est une partie semi-première.*

COROLLAIRE 3. — *Si* S *est un gerbier,* $S/\mathcal{R}$ *est un groupe réticulé si et seulement si* H *est un idéal du demi-treillis* S.

COROLLAIRE 4. — *On suppose que* S *est un gerbier et* $S/\mathcal{R}$ *un groupe réticulé. Pour que* $S/\mathcal{R}$ *soit totalement ordonné, il faut et il suffit que* $H = H : a \vee b$ *entraîne* $H = H : a$ *ou* $H = H : b$.

(*) Séance du 31 mai 1965.

(1) P. DUBREIL, *Algèbre*, Paris, 1954.
(2) L. FUCHS, *Acta Scient. Math. Szeged*, 25, 1964, p. 139-142.
(3) M.-L. DUBREIL-JACOTIN, *Bull. Soc. Math. France*, 92, 1964, p. 101-115.

(10, *rue des Portes-Blanches, Paris*, 18e.)

ARITHMÉTIQUE. — *Une propriété arithmétique des points exceptionnels rationnels d'ordre pair d'une cubique de genre* 1. Note (*) de M. **Yves Hellegouarch**, présentée par M. René Garnier.

La propriété qu'on se propose d'établir et qui sera énoncée dans le paragraphe 2 est relative aux points exceptionnels rationnels d'ordre $2p$, où p est premier et supérieur à 3, d'une cubique de Weierstrass Γ à coefficients rationnels.

1. Propriétés élémentaires des points d'ordre $2p$. — Soit

(1) $$Y^2 = X^3 - AX - B, \quad \text{A et B rationnels,}$$

l'équation de Γ, et soit P un point rationnel de Γ d'ordre $2p$. Puisque pP est d'ordre 2, on peut le prendre comme origine de nouvelles coordonnées (x, y) dans lesquelles (1) devient

(2) $$y^2 = x(x^2 + Cx + D).$$

Quitte à faire une transformation birationnelle sur (2) on peut supposer que C et D sont des entiers tels que (C^2, D) ne soit divisible par aucun nombre premier à la puissance quatrième.

Nous désignerons par P_1 le transformé du point $2P$, et par P_i le $i^{\text{ième}}$ multiple de P_1 $(1 \leq i < p)$. On sait ([1]) que les coordonnées des points P_i sont des entiers π-adiques lorsque π est un nombre premier distinct de 3. On peut voir qu'il en est de même pour $\pi = 3$.

Par des raisonnements de divisibilité analogues à ceux que M. Buquet utilise dans ([1]) on montre que les coordonnées de ces points sont du type

(3) $$P_i \begin{cases} x_i = U_i^2 \\ y_i = V_i U_i^2 \end{cases} \quad (1 \leq i < p),$$

où V_i et U_i sont des entiers rationnels.

En suivant encore les méthodes de M. Buquet, nous associerons au point P_i le point P'_i de coordonnées :

(4) $$P'_i \begin{cases} x'_i = V_i^2 \\ y'_i = 2 U_j V_i^2, \end{cases}$$

où j est un certain entier : $1 \leq j < p$, qu'il est inutile de préciser pour l'instant.

P'_i est situé sur la « cubique associée » Γ' d'équation

(5) $$y'^2 = x'(x'^2 - 2Cx' + G), \quad \text{avec} \quad G = C^2 - 4D$$

et (2) et (3) se déduisent de (5) et (4) par une transformation rationnelle dont le noyau est le groupe engendré par le point $(x', y') = (0, 0)$.

Les points P'_i sont des points d'ordre p de Γ'.

2. Énoncé de la propriété principale. — Nous posons $p = 2k + 1$ et nous le supposons assez grand, à savoir : $k \geq 2$.

Nous désignerons dans la suite par (n) le plus petit entier positif tel que

$$n \equiv \pm (n) \pmod{p},$$

d'où il résulte que

$$0 \leqq (n) \leqq k.$$

Ceci dit, on verra que l'existence du point P entraîne celle de $p-1$ entiers positifs $a_1, a_2, \ldots, a_k; b_1, b_2, \ldots, b_k$, deux à deux premiers et tels qu'on ait :

a. Lorsque C *est pair :*

$$(6) \qquad \begin{cases} U_i = \varepsilon_i a_1^{(i)} a_2^{(2i)} \ldots a_k^{(ki)} \\ V_i = 4\, \varepsilon_i' b_1^{(i)} b_2^{(2i)} \ldots b_k^{(ki)} \end{cases} \qquad (1 \leqq i < p),$$

où l'un des b_i est pair et où ε_i et ε_i' sont des unités (± 1).

b. Lorsque C *est impair :*

$$(7) \qquad \begin{cases} U_i = 2\, \varepsilon_i a_1^{(i)} a_2^{(2i)} \ldots a_k^{(ki)} \\ V_i = \varepsilon_i' b_1^{(i)} b_2^{(2i)} \ldots b_k^{(ki)} \end{cases} \qquad (1 \leqq i < p),$$

où l'un des a_j est pair et où ε_i et ε_i' sont des unités.

Remarques :

1° Si (2) et (3) entrent dans le cas a, (4) et (5) entrent dans le cas b, et réciproquement.

2° Les conditions (6) et (7) ne sont nullement suffisantes pour l'existence de points exceptionnels. Pour obtenir des conditions nécessaires et suffisantes il faut leur adjoindre des relations algébriques entre les a_i et les b_j.

3° On a toujours $(U_i, V_j) = 1$.

4° On peut montrer que DG est divisible par p, et que si p ne divise aucun des a_i et b_j, D et G sont divisibles par p.

5° Dans le cas a, $(a_1, \ldots, a_k)^p$ divise D et $(b_1, \ldots, b_k)^p$ divise $G/2^8$. Dans le cas b, $(a_1, \ldots, a_k)^p$ divise $D/2^4$ et $(b_1, \ldots, b_k)^p$ divise G. Ceci résulte de la démonstration suivante.

3. Esquisse d'une démonstration. — Nous allons faire une étude π-adique des cubiques (2) et (5) pour tous les nombres premiers π apparaissant dans la décomposition des V_i et U_j en facteurs premiers.

3.1. En supposant que π divise l'ordonnée de l'un des points (3) nous allons montrer dans cette première étape que la courbe Γ d'équation (2) est birationnellement équivalente (sur le corps π-adique) à une courbe-type, la courbe (10) ci-dessous, dès que l'ordre p des points exceptionnels de Γ est assez grand.

On remarque d'abord que l'inverse de l'invariant modulaire de Γ

$$(8) \qquad \frac{1}{j} = \frac{3^3 D^2 G}{2^2 (D+G)^3}$$

doit être divisible par π, lorsque π est distinct de 2 et 3, et doit être aussi divisible par 2^7 et 3^4, pour que les groupes de Lutz [2] correspondants puissent posséder des points d'ordre $2p$.

Définissons maintenant la cubique-type par la représentation paramétrique suivante en t, qui utilise des fonctions loxodromiques π-adiques (de Tate) :

$$(9)\quad \begin{cases} \xi(t) = 4\sum_{n=-\infty}^{\infty} \dfrac{q^n}{(1+q^n)^2} + 4\sum_{n=-\infty}^{\infty} \dfrac{q^n t}{(q^n t - 1)^2}, \\ \eta(t) = 4\sum_{n=-\infty}^{\infty} \dfrac{q^n t(1+q^n t)}{(1-q^n t)^3}, \end{cases}$$

où le multiplicateur q est un entier π-adique divisible par π. L'équation cartésienne de la cubique-type est

$$(10)\quad \eta^2 = \xi(\xi^2 - 2S\xi + T),$$

avec

$$(11)\quad \begin{cases} S = 1 + 24q + 24q^2 + \ldots, \\ T = 1 - 16q + 112q^2 + \ldots. \end{cases}$$

L'inverse de son invariant modulaire est

$$(12)\quad \frac{1}{J} = 12^3 q \frac{\prod_1^\infty (1-q^n)^{24}}{\left[1 + 240\sum_1^\infty \dfrac{n^3 q^n}{1-q^n}\right]^3} = 12^3 q(1 - 744q + \ldots),$$

où la série entre parenthèses est à coefficients entiers.

La remarque initiale au sujet de l'inverse $1/j$ de l'invariant modulaire de Γ, nous montre qu'il est possible de déterminer q [par inversion de la série (12)] de manière à avoir

$$j = J.$$

En portant cette valeur de q dans (10) on est assuré de l'existence d'une correspondance birationnelle entre la courbe-type et Γ puisque ces cubiques ont même invariant modulaire. Mais l'existence d'un point d'ordre $2p$ sur Γ permet de dire plus : cette correspondance est du type

$$(13)\quad \begin{cases} x = u\xi, \\ y = u'\eta, \end{cases}$$

où u et u' sont des unités du corps π-adique lui-même lorsque $\pi > 2$, et du corps 2-adique lui-même lorsque C est pair.

3.2. Nous allons maintenant définir les nombres b_i de (6). Pour cela on remarque que le transformé par (13) du point de (10) de paramètre $q^{1/p}$ est l'un des points P_i. Supposons que ce soit P_1 et définissons b_1 ; on écrira

$$(14)\quad p\,\omega(b_1) = \omega(q),$$

où $\omega(z)$ désigne l'ordre π-adique du nombre z.

On aura alors :

$$(15)\qquad \left\{\begin{array}{ll} \omega\left[\eta\left(q^{\frac{i}{p}}\right)\right]=(i)\,\omega(b_1), & \text{si}\quad \pi\neq 2,\\ \omega\left[\eta\left(q^{\frac{i}{p}}\right)\right]=2+(i)\,\omega(b_1), & \text{si}\quad \pi=2,\\ \omega\left[\xi\left(q^{\frac{i}{p}}\right)\right]=0 & \text{quel que soit } \pi. \end{array}\right.$$

Tenant compte de (13), il vient

$$\omega(x_i)=\omega(u)+\omega\left[\xi\left(q^{\frac{i}{p}}\right)\right]=0,$$

d'où $\omega(U_i)=0$ et

$$\omega(V_i)=\omega(y_i)=\omega(u')+\omega\left[\eta\left(q^{\frac{i}{p}}\right)\right]=\omega\left[\eta\left(q^{\frac{i}{p}}\right)\right],$$

ce qui entraîne (6) d'après (15).

3.3. Si C est impair, on remarque que la cubique associée Γ' rentre dans le cadre de 3.2 et l'on obtient les formules (7) pour les U_i et V_j dans le corps 2-adique.

Pour obtenir les formes (6) et (7) de U_i il suffit de refaire l'étude 3.2 en partant de la cubique Γ' et en prenant pour π un nombre divisant l'ordonnée de l'un des points (4).

(*) Séance du 31 mai 1965.

(1) A. Buquet, *Démonstration élémentaire du théorème de Mordell-Weil*, Mathésis, 1956.
(2) E. Lutz, *J. Mathematik*, 177, 1937, p. 188.

(108, *boulevard de la Reine, Versailles, Seine-et-Oise.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Représentations d'une* C^**-algèbre et formes linéaires positives.* Note (*) de M. **François Combes**, présentée par M. Gaston Julia.

Soit A une C^*-algèbre. Nous associons à toute représentation π de A des ensembles $E(\pi)$ et $F(\pi)$ de formes linéaires positives sur A. Nous décrivons $F(\pi)$ et nous interprétons la relation de quasi-équivalence pour les représentations à l'aide des ensembles $E(\pi)$ et $F(\pi)$.

Notations : (N) Nous reprenons toutes les notations introduites dans ([4]) et nous considérons A comme une sous-C^*-algèbre de son algèbre de von Neumann enveloppante B [([3]), 2.7.6]. Pour tout projecteur P de B ou de B′ nous noterons $\overline{P}$ son support central. Soient π_1 et π_2 deux représentations de A. Si π_1 est quasi-équivalente à une sous-représentation de π_2 nous écrirons $\pi_1 \ll \pi_2$. Soit π une représentation de A. Nous noterons $E(\pi)$ [resp. $F(\pi)$] l'ensemble des formes linéaires positives sur A du type $g \circ \pi$, où g est une forme positive sur $\pi(A)$ [resp. où g est une forme positive normale sur l'adhérence faible de $\pi(A)$]. Si π est la représentation π_f associée à une forme linéaire positive f, nous écrirons plutôt $E(f)$ et $F(f)$ pour $E(\pi_f)$ et $F(\pi_f)$.

Lemme 1. — *Soient* A *une* C^**-algèbre,* ρ *une représentation de* A, M *l'algèbre de von Neumann engendrée par* $\rho(A)$. *Soit* P′ (*resp.* Q′) *l'ensemble des formes linéaires positives vectorielles* (*resp. normales*) *sur* M, *et soit* P (*resp.* Q) *l'ensemble de leurs restrictions à* $\rho(A)$. *Soit* D (*resp.* F) *l'ensemble des formes positives sur* A *du type* $g \circ \pi$ *avec* $g \in P$ (*resp.* $g \in Q$). *Alors* F *est l'enveloppe convexe fortement fermée de* D *dans le dual* A′ *de* A.

L'application linéaire $g \to g \circ \rho$ du dual de $\rho(A)$ dans A′ est isométrique [([1]), prop. 9, p. 116] et applique P sur D (resp. Q sur F). D'autre part soit $g' \in Q'$ et soit $g \in Q$ sa restriction à $\rho(A)$. L'application $g' \to g$ de Q′ sur Q est linéaire et isométrique d'après [([2]), th. 3, p. 46]. Il suffit donc de prouver que Q′ est égal à l'enveloppe convexe fortement fermée C de P′. Comme Q′ est convexe fortement fermé et que $P' \subset Q'$ on a $C \subset Q'$. Montrons que $Q' \subset C$. Soit $g' \in Q'$ et soit (x_i) une suite de vecteurs dans H telle que $\sum \|x_i\|^2 < +\infty$, et telle que $g' = \sum_{i=1}^{\infty} \omega_{x_i}$ sur M. Soit $g'_n = \sum_{i=1}^{n} \omega_{x_i}$ sur M. On a

$$g'_n \in C \qquad \text{et} \qquad \|g' - g'_n\| = \sum_{i=n+1}^{\infty} \|x_i\|^2.$$

Donc $g' \in C$.

Lemme 2. — *Soit* f *une forme linéaire positive sur la* C^**-algèbre* A. On a :

$$g \in F(f) \iff \tilde{g} \in F(\tilde{f}).$$

Soit $g \in F(f)$. On a $g = g' \circ \pi_f$ et g' est la restriction à $\pi_f(A)$ d'une forme positive normale $\bar{g}'$ sur l'adhérence faible $\pi_{\tilde{f}}(B)$ de $\pi_f(A)$. La forme $\bar{g} = \bar{g}' \circ \pi_f$ est normale et prolonge g à B. On a donc $\bar{g} = \tilde{g}$ et $\tilde{g} \in F(\tilde{f})$ [(3), 12.1.3].

Réciproquement, si $\tilde{g} = \bar{g}' \circ \pi_{\tilde{f}} \in F(f)$, en posant $g' = \bar{g}' \mid \pi_f(A)$ on voit que $g = g' \circ \pi_f$ est la restriction de $\tilde{g}$ à A et que $g \in F(f)$.

Le lemme suivant est bien connu :

Lemme 3. — *Soient* B *une algèbre de von Neumann,* B' *son commutant,* A *une sous-*C*-*algèbre faiblement dense dans* B, P_1 *et* P_2 *deux projecteurs de* B'. *Soient* π_1 *et* π_2 *les représentations de* A *associées à* P_1 *et* P_2. *Alors* $\bar{P}_1 \precsim \bar{P}_2$ *équivaut à* $\pi_1 \leqslant \pi_2$.

Lemme 4. — *Soit* B *une algèbre de von Neumann, et soit* B' *son commutant. Soit* ρ *(resp.* π*) l'induction de* B *définie par le projecteur* P *(resp.* Q*) de* B'. *Les conditions suivantes sont équivalentes :*

(i) $\operatorname{Ker}\pi \subset \operatorname{Ker}\rho$; (ii) $\bar{P} \precsim \bar{Q}$; (iii) $\rho \leqslant \pi$; (iv) $E(\rho) \subset E(\pi)$; (v) *Toute forme linéaire positive associée à* ρ *est limite faible de combinaisons linéaires de formes positives associées à* π.

(i) $\Leftrightarrow$ (ii) : L'induction par P (resp. Q) peut se composer de l'induction $\bar{\rho}$ (resp. $\bar{\pi}$) définie par $\bar{P}$ (resp. $\bar{Q}$) et de l'induction définie par P (resp. Q). Cette dernière est un isomorphisme [(2), prop. 2, p. 19]. On a donc $\operatorname{Ker}\bar{\rho} = \operatorname{Ker}\rho$, et $\operatorname{Ker}\bar{\pi} = \operatorname{Ker}\pi$. Le plus grand projecteur de $\operatorname{Ker}\rho$ (resp. $\operatorname{Ker}\bar{\pi}$) étant $I - \bar{P}$ (resp. $I - \bar{Q}$) on a bien (i) $\Leftrightarrow$ (ii).

(ii) $\Leftrightarrow$ (iii). D'après le lemme 3.

(i) $\Leftrightarrow$ (v). D'après [(3), 3.4.4].

(i) $\Rightarrow$ (iv) et (iv) $\Rightarrow$ (v) sont évidents.

Proposition 1. — *Avec les notations* (N), *les conditions suivantes sont équivalentes :*

(i) $\tilde{g} \in E(\tilde{f})$; (ii) $\operatorname{Ker}\pi_{\tilde{f}} \subset \operatorname{Ker}\pi_{\tilde{g}}$; (iii) $\bar{F}_g \precsim \bar{F}_f$; (iv) $\pi_{\tilde{g}} \leqslant \pi_{\tilde{f}}$; (v) $\pi_g \leqslant \pi_f$.

Le support F_g de $\tilde{g}$ est égal au projecteur $E^{B'}_{\xi_g} \in B$ et π_g est l'induction par $F'_g = E^{B}_{\xi_g} \in B'$. On a $\bar{F}_g = \bar{F}'_g$ et de même $\bar{F}_f = \bar{F}'_f$. Alors d'après le lemme 3 appliqué avec $\rho = \pi_{\tilde{g}}$ et $\pi = \pi_{\tilde{f}}$ on a la conclusion [(3), 3.4.2].

Lemme 5. — *On reprend les notations du lemme* 4. *Les propriétés suivantes sont équivalentes :*

(i) $\operatorname{Ker}\pi = \operatorname{Ker}\rho$; (ii) $\bar{P} = \bar{Q}$; (iii) $\rho \approx \pi$; (iv) $E(\rho) = E(\pi)$; (v) $F(\rho) = F(\pi)$.

(i) $\Leftrightarrow$ (ii) $\Leftrightarrow$ (iii) $\Leftrightarrow$ (iv), d'après le lemme 4.

(iii) $\Rightarrow$ (v). En effet la positivité et la normalité d'une forme se conservent par isomorphisme. L'assertion résulte alors de [(3), 5.3.1].

(v) $\Rightarrow$ (iv) car $E(\pi)$ [resp. $E(\rho)$] est l'enveloppe convexe faiblement fermée de $F(\pi)$ [resp. $F(\rho)$].

PROPOSITION 2. — *Avec les notations* (N), *les propriétés suivantes sont équivalentes :*

(i) $\mathrm{Ker}\,\pi_{\tilde f} = \mathrm{Ker}\,\pi_{\tilde g}$; (ii) $\overline{F}_g = \overline{F}_f$; (iii) $\pi_f \approx \pi_g$; (iv) $E(\tilde f) = E(\tilde g)$; (v) $F(f) = F(g)$.

Il suffit d'appliquer le lemme 5 avec $\pi = \pi_{\tilde g}$ et $\rho = \pi_{\tilde f}$ et de remarquer que $F(f)$ s'identifie à $F(\tilde f)$ pour toute forme positive sur A.

PROPOSITION 3. — *Soient* π *et* ρ *deux représentations de la* C*-*algèbre* A. *Les propriétés suivantes sont équivalentes :*

(i) π *est quasi-équivalente à une sous-représentation de* ρ;

(ii) $\tilde\pi$ *est faiblement contenue dans* $\tilde\rho$.

Soit $\pi = \bigoplus_{i\in I} \pi_i$ une décomposition de π comme somme hilbertienne de représentations cycliques [(3), 2.2.7]. Chaque représentation cyclique π_i se prolonge à B selon $\tilde\pi_i$ [(4), rem. 1]. Alors $\tilde\pi = \bigoplus_{i\in I} \tilde\pi_i$ est le prolongement normal unique de π à B.

On a $\mathrm{Ker}\,\tilde\pi = \bigcap_{i\in I} \mathrm{Ker}\,\tilde\pi_i$. D'après [(3), 3.4.4], (ii) équivaut à : $\mathrm{Ker}\,\tilde\rho \subset \mathrm{Ker}\,\tilde\pi_i$ pour tout $i \in I$. De même (i) équivaut à : π_i est quasi équivalente à une sous-représentation de ρ pour tout $i\in I$. Il suffit donc de prouver l'équivalence de (i) et (ii) avec π_i et ρ; on peut désormais supposer que π est cyclique. Soit $(\overline{G}_k)_{k\in K}$ dans le centre Z de $\tilde\rho(B)$ une famille de projecteurs orthogonaux cycliques, de somme I au sens de la topologie forte de Z. L'existence de tels projecteurs se démontre par récurrence transfinie. Pour tout $k\in K$, soit α_k un vecteur cyclique pour $\overline{G}_k$. On a $\overline{G}_k = E^{Z'}_{\alpha_k}$. Dans $\tilde\rho(B)'$ soit $G_k = E^{\tilde\rho(B)}_{\alpha_k}$, et soit τ_k la sous-représentation de ρ associée au projecteur cyclique G_k de $\tilde\rho(B)'$. Alors $M = \{\alpha_k;\, k\in K\}$ est totalisateur pour la sous-représentation $\tau = \bigoplus_{k\in K} \tau_k$ de ρ. Le projecteur $E^{\tilde\rho(B)}_M$ est associé à τ. Il a pour support central $E^{Z'}_M$ [(2), corol. 2, p. 7], c'est-à-dire $\sum_{k\in K} \overline{G}_k = I$. On a donc $\tau \approx \rho$ [(3), 5.3.1] et $\tilde\tau \approx \tilde\rho$.

D'après le lemme 5 [(iii) $\Leftrightarrow$ (iv)], il suffit de démontrer la proposition en remplaçant ρ par τ, c'est-à-dire lorsque π est cyclique et ρ somme hilbertienne de représentations cycliques disjointes $(\rho_i)_{i\in I}$. Soit α_i un vecteur totalisateur pour ρ_i tel que $\|\alpha_i\| = 1$ et soit $f_i = \omega_{\alpha_i}\circ\rho$. Les états f_k sont tous distincts [(3), 2.4.1]. Donc ρ est une sous-représentation de la représentation universelle de A, donc associée à un projecteur $P\in B'$. La proposition résulte alors du lemme 4 [(iii) $\Leftrightarrow$ (iv)].

COROLLAIRE 1. — *On reprend les notations de la proposition* 3. *Les propriétés suivantes sont équivalentes :*

(i) $\tilde\pi$ *est faiblement équivalente à* $\tilde\rho$;

(ii) $\pi \approx \rho$; (iii) $E(\tilde\pi) = E(\tilde\rho)$; (iv) $F(\pi) = F(\rho)$.

(i) $\Leftrightarrow$ (ii), d'après la proposition 3.

(ii) $\Rightarrow$ (iv), $\tilde{\tilde{\pi}}(B)$ et $\tilde{\tilde{\rho}}(B)$ sont isomorphes [(3), 5.3.1] et la positivité ou la normalité d'une forme linéaire sont conservées par isomorphisme.

(iv) $\Rightarrow$ (iii). L'application linéaire isométrique qui a une forme positive normale sur $\tilde{\tilde{\pi}}(B)$ associe sa restriction à $\pi(A)$ définit par transposition une application isométrique de $F(\pi)$ sur $F(\tilde{\tilde{\pi}})$ (qui est le prolongement d'une forme sur A à tout B). On peut donc identifier $F(\pi)$ à $F(\tilde{\tilde{\pi}})$, et de même $F(\rho)$ à $F(\tilde{\tilde{\rho}})$. Alors $E(\pi)$ [resp. $E(\rho)$] est l'adhérence faible de $F(\pi)$. [resp. $F(\rho)$].

(iii) $\Rightarrow$ (i), évident d'après [(3), 3.4.4].

(*) Séance du 31 mai 1965.

(1) N. Bourbaki, *Espaces vectoriels topologiques*, chap. IV, Hermann, Paris, 1955.

(2) J. Dixmier, *Les algèbres d'opérateurs dans l'espace hilbertien*, Gauthier-Villars, Paris, 1957.

(3) J. Dixmier, *Les C*-algèbres et leurs représentations*, Gauthier-Villars, Paris, 1964.

(4) F. Combes, *Comptes rendus*, 260, 1964, p. 5435.

(*44, rue Marx-Dormoy, Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les ensembles parfaits et les séries trigonométriques.* Note (*) de M. **Nicholas Th. Varopoulos**, présentée par M. Jean Leray.

Cette Note complète la précédente ([1]), les notations sont conservées. Pour K un groupe abélien compact notons par $B(K) = \mathbf{C}(K_1) \hat{\otimes} \mathbf{C}(K_2)$ l'algèbre régulière de Banach [([1]), § 1, (*d*)], où $K_1 \cong K \cong K_2$. Pour R algèbre commutative régulière de Banach soit $\mathfrak{M}_R$ son spectre et pour $E \subset \mathfrak{M}_R$ soit :

$$I_R(E) = \bigcap_{M \in E} M; \qquad J_R(E) = \overline{\bigcup_{V \text{ ouvert}; V \supset E} I_R(V)}.$$

Théorème 1. — *Pour tout* K *infini l'algèbre* B(K) *n'admet pas la synthèse spectrale.*

Théorème 2. — *Soient* $P_1, P_2 \subset G$ *deux sous-ensembles parfaits du groupe abélien compact métrisable* G, *alors* $P_1 + P_2$ *n'est pas un ensemble de résolution spectrale.*

En particulier une nouvelle démonstration du théorème de P. Malliavin sera obtenue dans cette Note.

Fixons une fois pour toutes K infini, et deux identifications $K_1 \cong K \cong K_2$ qui induisent des identifications $\mathbf{C}(K_1) \cong \mathbf{C}(K) \cong \mathbf{C}(K_2)$ et notons par $H = K_1 \times K_2$ le groupe compact et par $\pi : H \to K$ la projection de groupe : $\pi(k_1, k_2) = k_1 + k_2 \in K$.

Nous avons alors une application canonique

$$h: \ A = A(H) \to B = B(K) = \mathbf{C}(K_1) \hat{\otimes} \mathbf{C}(K_2)$$

qui est biunivoque, avec $\|h\| \leq 1$, et qui identifie A avec une sous-algèbre dense de B. Par conséquent tout $\psi \in B'$ (dual de B) peut s'identifier avec une pseudomesure de $H : \psi_H (= \psi \circ h) \in PM(H) = A'$. Nous avons :

Lemme 1. — *Si* $b \in B$ *et* $\psi \in B'$ *sont tels que* $\operatorname{supp} b \cap \operatorname{supp} \psi_H = \emptyset$, *alors* $\langle \psi, b \rangle = 0$ $\left[([1]), § 1, (d); \operatorname{supp} \psi_H = \operatorname{spec} \hat{\psi}_H \right]$.

Preuve. — Ceci est une conséquence de l'existence d'une famille régularisante

$$\mathcal{E} = (e_\lambda = e_\lambda^{(1)} \otimes e_\lambda^{(2)};\ e_\lambda^{(j)} \in A(K_j),\ j = 1, 2)_{\lambda \in \Lambda}$$

telle que si nous posons $b_\lambda = b \star e_\lambda$ (convolution dans H) $(\lambda \in \Lambda)$ alors :

$$b_\lambda \in A(H), \quad \operatorname{supp} b_\lambda \cap \operatorname{supp} \psi_H = \emptyset \quad (\lambda \in \Lambda); \qquad b_\lambda \xrightarrow[\lambda \in \Lambda]{} b \ \text{ dans B.}$$

Lemme 2. — *Si la synthèse spectrale est en défaut dans* A(K) *elle l'est également dans* B(K).

Preuve. — Soit, par hypothèse, $T \in PM(K)$ et $f \in A(K)$ tels que :

(1) $$\operatorname{supp} T \subset f^{-1}(0), \qquad \langle T, f \rangle \neq 0;$$

et soient

$$T \sim \sum_{\chi \in \hat{K}} \hat{T}(\bar{\chi})\,\chi; \qquad \operatorname{Sup}_{\chi \in \hat{K}} |\hat{T}(\chi)| = \| T \| < +\infty,$$

$$f \equiv \sum_{\chi \in \hat{K}} \hat{f}(\bar{\chi})\,\chi; \qquad \sum_{\chi \in \hat{K}} |\hat{f}(\chi)| = \|f\|_A < +\infty,$$

leurs séries de Fourier. Notons alors par $\mathcal{F}$ le filtre des complémentaires des parties finies de $\hat{K}$ et pour tout $F \in \mathcal{F}$ posons :

$$T_F = \left(\sum_{\chi \in \complement F} \hat{T}(\bar{\chi})\,\chi(k_1)\,\chi(k_2) \right) h_H \in B';$$

$$k_1 \in K_1, \qquad k_2 \in K_2; \qquad \complement F = \hat{K} \setminus F,$$

$$\check{T} = \lim_{F \in \mathcal{F}} T_F \in B';$$

la limite est prise pour la topologie $\sigma(B', B)$ et pour démontrer son existence il suffit, compte tenu de la densité de A, de vérifier :

$$(\star) \qquad \operatorname{Sup}_{F \in \mathcal{F}} \| T_F \|_{B'} < +\infty;$$

$$(\star\star) \qquad \lim_{F \in \mathcal{F}} \langle T_F, a \rangle = \sum_{\chi \in \hat{K}} \hat{T}(\bar{\chi})\,\hat{a}(\chi \otimes \chi), \quad \forall a \in A.$$

$(\star\star)$ est évident, quant à $(\star)$ c'est une conséquence du théorème de Plancherel [*cf.* ([1]), § 1, (*a*); ([1]), § 2, (2.4)] en effet pour tout $\theta, \varphi \in \mathbf{C}(K)$ et $F \in \mathcal{F}$

$$|\langle T_F, \theta \otimes \varphi \rangle|^2 = \left| \sum_{\chi \in \complement F} \hat{T}(\bar{\chi})\,\hat{\theta}(\chi)\,\hat{\varphi}(\chi) \right|^2 \leq \| T \|^2 \left(\sum_{\chi \in \hat{K}} |\hat{\theta}(\chi)|^2 \right) \left(\sum_{\chi \in \hat{K}} |\hat{\varphi}(\chi)|^2 \right)$$
$$= \| T \|^2 . \| \theta \|_2^2 . \| \varphi \|_2^2 \leq \| T \|^2 . \| \theta \|_\infty^2 . \| \varphi \|_\infty^2,$$

$\| \;\; \|_2$ est la norme de $L^2(K; h_K)$ pour la mesure normalisée de Haar h_K.
Posons également :

$$\check{f} = \sum_{\chi \in \hat{K}} \hat{f}(\bar{\chi})\,\chi(k_1)\,\chi(k_2) = \sum_{\chi \in \hat{K}} \hat{f}(\bar{\chi})\,\chi[\pi(h)] \in A; \qquad k_j \in K_j \quad (j = 1, 2), \quad h \in H.$$

et observons que [*cf.* $(\star\star)$]

$$(2) \qquad \langle \check{T}, \check{f} \rangle = \sum_{\chi \in \hat{K}} \hat{T}(\bar{\chi})\,\hat{f}(\chi) = \langle T, f \rangle \neq 0; \qquad \check{f}^{-1}(0) = \pi^{-1}(f^{-1}(0)),$$

$$(3) \qquad \check{T}_H \sim \sum_{\chi \in \hat{K}} \hat{T}(\bar{\chi})\,\chi[\pi(h)]; \qquad (h \in H) \;\Rightarrow\; \operatorname{supp} \check{T}_H \subset \pi^{-1}(\operatorname{supp} T).$$

il suffit donc de combiner (1), (2), (3) et le lemme 1 pour obtenir $\check{f} \in I_B[\pi^{-1}(\operatorname{supp} T)]$, $\check{f} \notin J_B[\pi^{-1}(\operatorname{supp} T)]$ et terminer la démonstration du lemme.

LEMME 3. — *Soit* $\rho : R_1 \to R_2$ *un homomorphisme isométrique entre deux algèbres de Banach régulières avec unité* [*c'est-à-dire tel que* $\rho(e_{R_1}) = e_{R_2}$ *où* $e_{R_j} \in R_j$ $(j = 1, 2)$ *sont les unités*], *tel que pour une famille filtrante d'applications* $(\tilde{\rho}_\lambda : R_2 \to R_1 ; \|\tilde{\rho}_\lambda\| \leqq 1)_{\lambda \in \Lambda}$ $\tilde{\rho}_\lambda \circ \rho(x_1)$ *tende vers* x_1 *et* $\operatorname{supp}[\tilde{\rho}_\lambda(x_2)]$ *tende vers* $\bar{\rho}[\operatorname{supp} x_2]$ [*dans le sens de* ([3])] *pour tout* $x_j \in R_j$ $(j = 1, 2)$. *Alors si* $E = \overline{E} \subset \mathfrak{M}_{R_1}$ *n'est pas un ensemble de synthèse spectrale* $\bar{\rho}^{-1}(E) \subset \mathfrak{M}_{R_2}$ *ne l'est pas non plus* ($\bar{\rho} : \mathfrak{M}_{R_2} \to \mathfrak{M}_{R_1}$ *désigne l'application transposée qui est surjective*).

Preuve. — Ceci résulte des relations faciles à vérifier :

$$I_{R_1}(E) = \rho^{-1}[I_{R_2}(\bar{\rho}^{-1}(E))]; \qquad J_{R_1}(E) \supset \rho^{-1}[J_{R_2}(\bar{\rho}^{-1}(E))], \quad \forall E = \overline{E} \subset \mathfrak{M}_{R_1}.$$

LEMME 4. — *Il existe un homomorphisme isométrique* $\sigma : B(\mathbf{T}^3) \to B(D_\infty)$, *où* $D_\infty = \prod_{j=1}^{\infty} \mathbf{Z}_j$ $\mathbf{Z}_j \cong \mathbf{Z}(2)$, $\forall j$ *qui satisfait les conditions du lemme* 3.

Preuve. — Soit $s : D_\infty \to \mathbf{T}^3$ application continue surjective, biunivoque sur $D_\infty \setminus E$ où $h_{D_\infty}(E) = 0$, et qui identifie les mesures de Haar de deux groupes (induite par le développement binaire par exemple); alors elle induit canoniquement :

$$\check{s} : \mathbf{C}(\mathbf{T}^3) \to \mathbf{C}(D_\infty); \qquad \sigma : \; B(\mathbf{T}^3) \to B(D_\infty); \qquad s' : \; \mathbf{C}(D_\infty) \to L^\infty(\mathbf{T}^3; h_{\mathbf{T}^3})$$

σ est isométrique parcequ'il existe une famille d'applications

$$(\tilde{s}_\lambda : \; \mathbf{C}(D_\infty) \to \mathbf{C}(\mathbf{T}^3); \qquad \|\tilde{s}_\lambda\| \leqq 1)_{\lambda \in \Lambda} \quad \text{telle que} \quad \tilde{s}_\lambda \circ \check{s} \xrightarrow[\lambda \in \Lambda]{} 1_{\mathbf{C}(\mathbf{T}^3)}$$

pour la topologie forte des opérateurs [*cf.* ([1]), § 1, (*c*)]; pour obtenir $\tilde{s}_\lambda$ il suffit de régulariser l'image de s' en la convolant avec une unité approchée de $\mathbf{C}(\mathbf{T}^3)$.

Pour satisfaire l'autre condition du Lemme 3 on posera $\tilde{\rho}_\lambda = \tilde{s}_\lambda \hat{\otimes} \tilde{s}_\lambda$ $(\lambda \in \Lambda)$.

LEMME 5.

(i) *Le théorème* 1 *est vrai pour* $K = D_\infty$.
(ii) *Le théorème* 2 *est vrai si* P_1, P_2 *satisfont en plus la condition :*

$$\mathcal{R}(P_1, P_2) \left\{ \begin{array}{l} \text{« } P_1 \cong D_\infty \cong P_2 \text{ topologiquement; } P_1 \cap P_2 = \varnothing; \; P_1 \cup P_2 \subset G \\ \quad \text{est un sous-ensemble de Kronecker ou de type } K_p \text{ ».} \end{array} \right.$$

Preuve :

(i) est une conséquence des lemmes 2, 3, 4 et de l'exemple de L. Schwartz ([2]). (ii) est une conséquence de (i) et de [([1]), § 3, Application (i)].

Maintenant il est facile de voir que tout groupe compact contient deux sous-ensembles parfaits P_1, P_2 satisfaisant $\mathcal{R}(P_1, P_2)$ ([2]); donc à l'aide du lemme 5 (ii) nous avons une nouvelle démonstration du théorème de P. Malliavin, et en combinant ceci avec le lemme 2 nous obtenons le théorème 1.

Pour obtenir le théorème 2 pour une classe assez étendue des groupes, nous combinons le lemme 5 (ii) avec :

LEMME 6. — *Si* P_1, $P_2 \subset G$ *sont comme dans l'énoncé du théorème* 2 *et si en plus le sous-groupe des éléments à torsion dans* G *est dénombrable* (*e. g.* $G \subset T^n$ $n \geq 1$) *alors il existe* $Q_j \subset P_j$, $j = 1, 2$, *deux sous-ensembles parfaits satisfaisant* $\mathcal{R}(Q_1, Q_2)$.

La démonstration est une modification évidente des techniques bien connues ([2]).

Pour obtenir le théorème pour les groupes les plus généraux il faut utiliser un lemme analogue au lemme 6 que nous ne donnons pas ici parce que son énoncé et sa démonstration, quoique élémentaires, sont assez compliqués et longs. Nous reprendrons ce point dans une publication ultérieure.

Remarques :

(i) Le lemme 6 peut être utilisé aussi pour déduire l'application (iii) de l'application (ii) dans [([1]), § 3] pour les groupes considérés et les ensembles parfaits.

(ii) La métrisabilité de G n'est pas essentielle pour le théorème 2, il suffit de supposer P_1 et P_2 métrisables.

(iii) Nous avons, pour simplifier les notations, formulé nos résultats, aussi bien que ceux de nos Notes précédentes [([1]), ([3])], pour les groupes compacts. Pour passer aux groupes localement compacts il suffit d'utiliser des techniques faciles et bien connues.

(*) Séance du 17 mai 1965.

([1]) N. TH. VAROPOULOS, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5165.
([2]) W. RUDIN, *Fourier Analysis on Groups* (*Interscience tract* n° 12) 5-2, p. 99; 7-3, p. 165.
([3]) N. TH. VAROPOULOS, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4668.

(*Département des Mathématiques de la Faculté des Sciences d'Orsay, Seine-et-Oise.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Remarques sur la Note précédente de M. Varopoulos* [1]. Note (*) de M. **Carl Herz** [2], présentée par M. Jean Leray.

On étudie les relations entre l'algèbre de Fourier d'un groupe et certains produits tensoriels projectifs.

Soit G un groupe localement compact quelconque. Nous notons $+$ sa loi de composition et dx la mesure de Haar invariante à gauche. Soit $L^2(G)$ l'espace hilbertien des fonctions carré-sommables par rapport à dx et $\mathcal{T}(G) = L^2(G)\hat{\otimes}_\pi L^2(G)$ le produit tensoriel projectif. Désignons la norme d'un élément $\varphi \in \mathcal{T}(G)$ par $T(\varphi)$. Par définition du produit tensoriel projectif, étant donné φ et $\varepsilon > 0$, il existe une suite $\{a_n\}$ de nombres complexes et deux suites $\{f_n\}$, $\{g_n\} \subset L^2(G)$ telles que

$$\varphi(x, y) = \sum a_n f_n(x)\, g_n(y) \qquad \text{et} \qquad \sum |a_n| \cdot \|f_n\|_2 \|g_n\|_2 < T(\varphi) + \varepsilon.$$

Nous définissons une application $P : \mathcal{T}(G) \to \mathcal{C}(G)$ par

$$P(\varphi)(x) = \int \varphi(x+z, z)\, dz.$$

Autrement dit, P est l'application induite sur le produit tensoriel projectif par

$$P(f \otimes g) = f \star \check{g},$$

où $\star$ désigne la convolution et $\check{g}(x) = g(-x)$; plus explicitement,

$$f \star \check{g}(x) = \int f(x+z)\, g(z)\, dz.$$

Du fait que $\|f \star \check{g}\|_\infty \leqq \|f\|_2 \|g\|_2$, on voit que la transformation linéaire P a la norme 1.

Définition. — *Nous notons* $\mathcal{A}(G)$ *l'espace de Banach* $\mathcal{A}(G) = \mathcal{T}(G)/P^{-1}(0)$. *Nous considérons les éléments de* $\mathcal{A}(G)$ *comme fonctions continues sur* G, *et nous notons* $A(f)$ *la norme de* $f \in \mathcal{A}(G)$ [3]. Ainsi $P : \mathcal{T}(G) \to \mathcal{A}(G)$ est une surjection telle que $A(P\varphi) \leqq T(\varphi)$ et si $f \in \mathcal{A}(G)$, alors $\|f\|_\infty \leqq A(f)$.

Les multiplicateurs de $\mathcal{T}(G)$ sont formellement les fonctions $\psi(x, y)$ telles que $\psi\varphi \in \mathcal{T}(G)$ chaque fois que $\varphi \in \mathcal{T}(G)$. Nous posons

$$V(\psi) = \sup\{T(\psi\varphi) : T(\varphi) \leqq 1\}.$$

Il est facile de voir que les ψ sont des fonctions mesurables sur $G \times G$ et $\text{ess sup}|\psi| \leqq V(\psi)$. Posons $\mathcal{V}(G)$ l'algèbre de Banach constituée par l'ensemble des multiplicateurs continus (en tant que fonctions sur $G \times G$)

muni de la norme V et des opérations d'addition et de multiplication de fonctions.

LEMME 1. — *Il existe une application linéaire* $M : \mathfrak{A}(G) \to \mathfrak{V}(G)$ *avec norme* ≤ 1 *définie par* $Mf = \psi$, *où* $\psi(x, y) = f(x - y)$.

Démonstration. — Il suffit de prouver que, si $\psi = MP(g \otimes h)$, où $g, h \in L^2(G)$, alors $V(\psi) \leq \| g \|_2 \| h \|_2$. Dans ce cas, nous avons

$$\psi(x, y) = \int g(x+z)\, h(y+z)\, dz.$$

Pour calculer $V(\psi)$, il suffit d'estimer $T(\psi\varphi)$ en termes de $T(\varphi)$ pour les φ de la forme $\varphi = j \otimes k$, où $j, k \in L^2(G)$. Or

$$\psi(x, y)\, \varphi(x, y) = \int g(x+z)\, j(x)\, h(y+z)\, k(y)\, dz.$$

On a

$$T(\psi\varphi) \leq \int \| g(x+z)\, j(x) \|_2 \| h(y+z)\, k(y) \|_2\, dz.$$

D'après l'inégalité de Schwarz,

$$T^2(\psi\varphi) \leq \int \| g(x+u)\, j(x) \|_2^2\, du \int \| h(y+v)\, k(y) \|_2^2\, dv$$
$$= \iint | g(x+u)\, j(x) |^2\, dx\, du \iint | h(y+v)\, k(y) |^2\, dy\, dv = \| g \|_2^2 \| j \|_2^2 \| h \|_2^2 \| k \|_2^2$$

et donc $T(\psi\varphi) \leq \| g \|_2 \| h \|_2 T(\varphi)$.

C. Q. F. D.

LEMME 2. — *Si* $f \in \mathfrak{A}(G)$, *alors* $P(M(f)\varphi) = fP(\varphi)$.

Démonstration. — Triviale.

THÉORÈME 1. — *L'espace* $\mathfrak{A}(G)$ *est une algèbre de Banach de fonctions et* $A(fg) \leq A(f)\, A(g)$.

Démonstration. — Soit $\varepsilon > 0$. Il existe alors $\varphi \in \mathfrak{T}(G)$ telle que $g = P(\varphi)$ et $T(\varphi) < A(g) + \varepsilon$. Suivant le lemme 2, $fg = P(M(f)\varphi)$ et donc $A(fg) \leq T(M(f)\varphi) \leq A(f)\, T(\varphi)$, d'après le lemme 1.

L'algèbre $\mathfrak{A}(G)$ s'appelle *l'algèbre de Fourier* du groupe G. On trouve une analyse profonde de $\mathfrak{A}(G)$ dans la thèse de Eymard ([4]), qui a donné une autre démonstration du théorème 1. Remarquons que si G est commutatif, alors $\mathfrak{A}(G) = \mathcal{F}L^1(\hat{G})$, où $\hat{G}$ désigne le groupe de caractères.

Désormais nous supposons G compact. Dans ce cas, il y a une représentation de G dans les automorphismes isométriques de $\mathfrak{V}(G)$, à savoir $\psi \to T_z\psi$, où $T_z\psi(x, y) = \psi(x+z, y+z)$. Soit $\mathfrak{V}_1(G)$ la sous-algèbre de $\mathfrak{V}(G)$ constituée par les éléments fixés sous l'action de T_z pour chaque $z \in G$. *Soit* G *un groupe compact.*

THÉORÈME 2. — *L'application* M *du lemme* 1 *est un isomorphisme isométrique de* $\mathfrak{A}(G)$ *avec la sous-algèbre fixée* $\mathfrak{V}_1(G)$ *de* $\mathfrak{V}(G)$.

Démonstration. — Puisque G est compact, la constante 1 appartient à $\mathcal{C}(G)$. Évidemment pour $\psi \in \mathcal{V}(G)$ on a $T(\psi 1) \leqq V(\psi)$. Par abus de notation, écrivons $P : \mathcal{V}(G) \to \mathcal{A}(G)$ pour l'application $\psi \to P(\psi 1)$. On trouve que :

PM = identité sur $\mathcal{A}(G)$, MP = identité sur $\mathcal{V}_1(G)$ et $\| P \| \leqq 1$.

Désignons par $P_1 : \mathcal{V}(G) \to \mathcal{V}_1(G)$ l'application $P_1 = MP$. L'algèbre $\mathcal{V}(G)$ est un $\mathcal{V}_1(G)$-module et P_1 est $\mathcal{V}_1(G)$-linéaire. Soit $\mathcal{J}_1$ un idéal de $\mathcal{V}_1(G)$ et $\mathcal{J}$ le plus petit idéal de $\mathcal{V}(G)$ le contenant. On voit que $\mathcal{J}$ est invariant par les T_x et, ce qui est important, $\mathcal{J}_1 = P_1(\mathcal{J}) = \mathcal{J} \cap \mathcal{V}_1(G)$. Alors pour les adhérences on aura $\overline{\mathcal{J}_1} \supset P_1(\overline{\mathcal{J}}) = \overline{\mathcal{J}} \cap \mathcal{V}_1(G)$ et donc $\overline{\mathcal{J}_1} = \overline{\mathcal{J}} \cap \mathcal{V}_1(G)$. On en déduit que les mauvaises propriétés d'idéaux dans $\mathcal{V}_1(G) = \mathcal{A}(G)$ se transmettent à $\mathcal{V}(G)$. Par exemple, on a

THÉORÈME 3. — *Si la synthèse spectrale est en défaut dans* $\mathcal{A}(G)$, *alors elle est également en défaut dans* $\mathcal{V}(G)$.

Démonstration. — L'espace structurel de l'algèbre $\mathcal{V}(G)$ est $G \times G$. Étant donné un fermé $E \subset G$, nous posons $E^* = \{(x, y) \in G \times G : x - y \in E\}$. Dire que $f \in \mathcal{A}(G)$ s'annule au voisinage de E est dire que $Mf \in \mathcal{V}_1(G)$ s'annule au voisinage de E^*. Soit $\mathcal{J}_1$ l'idéal des $\psi \in \mathcal{V}_1(G)$ s'annulant au voisinage de E^*. Alors $\mathcal{J}$ est l'idéal des $\psi \in \mathcal{V}(G)$ s'annulant au voisinage de E^*. Si E n'est pas un ensemble de synthèse spectrale pour $\mathcal{A}(G)$, alors il existe $f \in \mathcal{A}(G)$ telle que $f = 0$ sur E, mais f n'est pas limite de fonctions nulles au voisinage de E. On a $Mf = 0$ sur E^*, mais $Mf \notin \overline{\mathcal{J}}$.

Le produit tensoriel projectif $\mathcal{C}(G) \hat{\otimes}_\pi \mathcal{C}(G)$ est toujours sous-algèbre de $\mathcal{V}(G)$, mais la norme dans celle-là majore la norme V. D'autre part, $\mathcal{C}(G) \hat{\otimes}_\pi \mathcal{C}(G)$ ne dépend que du type topologique de l'espace G et n'a rien à voir avec la structure de groupe de G. M. Varopoulos s'est bien servi des bonnes propriétés de $\mathcal{C}(G) \hat{\otimes}_\pi \mathcal{C}(G)$, mais il semble malheureusement nécessaire de supposer G commutatif.

THÉORÈME 4. — *Si* G *est compact commutatif, alors les énoncés du lemme* 1 *et des théorèmes* 2 *et* 3 *restent valables lorsqu'on remplace* $\mathcal{V}(G)$ *par* $\mathcal{C}(G) \hat{\otimes}_\pi \mathcal{C}(G)$.

Démonstration. — L'essentiel est le lemme 1. Soit $f \in \mathcal{A}(G)$; alors f a une série de Fourier absolument convergente :

$$f(x) = \sum_{\chi \in \hat{G}} \hat{f}(\chi)\, \chi(x), \qquad \text{où} \quad A(f) = \sum |\hat{f}(\chi)|.$$

Pour $\psi = M(f)$, nous avons

$$\psi(x, y) = f(x - y) = \sum \hat{f}(\chi)\, \chi(x - y) = \sum \hat{f}(\chi)\, \chi(x)\, \overline{\chi}(y),$$

d'où le fait que la norme de ψ dans $\mathcal{C}(G) \hat{\otimes}_\pi \mathcal{C}(G)$ est au plus $\sum |\hat{f}(\chi)| \cdot \|\chi\|_\infty \|\chi\|_\infty = A(f)$. Il en résulte que $\mathcal{V}_1(G)$ s'identifie isométri-

quement avec la sous-algèbre de $\mathcal{C}(G) \hat{\otimes}_\pi \mathcal{C}(G)$ constituée par les ψ telles que $\psi(x, y) = \psi(x + z, y + z)$.

Le théorème 4 est essentiellement un résultat de Varopoulos ([1]) exprimé d'une manière canonique. Il s'agit du diagramme

$$\mathfrak{A}(G) \xrightarrow{M} \mathcal{C}(G) \hat{\otimes}_\pi \mathcal{C}(G) \xrightarrow{P} \mathfrak{A}(G)$$

pour les groupes commutatifs compacts. La situation ici est particulièrement simple ([5]).

(*) Séance du 31 mai 1965.

([1]) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5997.

([2]) L'auteur a pu faire ce travail grâce à une subvention de la National Science Foundation, Contract GP-1645.

([3]) Si G est commutatif, alors $\mathfrak{A}(G)$ a sa signification habituelle, c'est-à-dire les fonctions $f \in \mathfrak{A}(G)$ sont les transformées de Fourier de fonctions $\hat{f} \in L^1(\hat{G})$ et $A(f) = \|\hat{f}\|_1$.

([4]) *Bull. Soc. Math. France*, 92, 1964, p. 181-236.

([5]) On trouvera une présentation simplifiée de nos remarques pour le cas de groupes commutatifs compacts dans J.-P. Kahane, *Sém. Bourbaki*, exposé 291, 1965. Là on a noté V(G), l'algèbre $\mathcal{C}(G) \hat{\otimes}_\pi \mathcal{C}(G)$ qui n'est pas notre $\mathcal{V}(G)$ ici.

(*Department of Mathematics,*
Cornell University, Ithaca, New York.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Fonction abélienne d'un groupe kleinéen de la troisième famille.* Note (*) de M. **Robert Legendre**, présentée par M. Maurice Roy.

Le logarithme de la fonction θ-abélienne attachée à un groupe kleinéen est calculé par une série. Il est utilisable au calcul des intégrales abéliennes et des fonctions automorphes.

1. Un groupe, de genre p, de transformations homographiques loxodromiques, déterminé par les p transformations fondamentales :

$$\frac{\mathfrak{T}_j(z)-t'_j}{\mathfrak{T}_j(z)-t_j}=k_j\frac{z-t'_j}{z-t_j},\qquad |k_j|<1$$

est de la troisième famille de Poincaré s'il est possible de faire correspondre deux à deux par ces transformations fondamentales $2p$ contours tous extérieurs les uns aux autres et décrits en sens inverse par z et $\mathfrak{T}_j(z)$.

Les $2p$ points fixes t_j, t'_j étant donnés distincts, il est toujours possible de choisir les k_j de modules assez petits pour que le groupe soit de la troisième famille. Ce groupe est alors discontinu et ordonné. L'ordre n d'une transformation

$$\mathfrak{T}=\mathfrak{T}_i^{\alpha_i}\mathfrak{T}_j^{\alpha_j}\mathfrak{T}_k^{\alpha_k}\ldots\mathfrak{T}_l^{\alpha_l},\qquad \text{où}\quad i\neq j,\quad j\neq k,\quad \ldots$$

sont les indices de transformations fondamentales, est la somme des modules des exposants

$$n=|\alpha_i|+|\alpha_j|+|\alpha_k|+\ldots+|\alpha_l|.$$

$\mathfrak{T}_l$ est la « première » transformation fondamentale de $\mathfrak{T}$.

2. Une fonction θ-abélienne $\theta(z, z_1)$ est définie formellement, à un facteur $\theta(\infty, z_1)$ près, par la série

$$\ln\frac{\theta(z,z_1)}{\theta(\infty,z_1)}=\sum_{\mathfrak{T}}u_{\mathfrak{T}},$$

$$u_{\mathfrak{T}}=\frac{1}{2}\sum_j\ln\frac{[z-\mathfrak{T}(z_1)]^2}{[z-\mathfrak{T}(t_j)][z-\mathfrak{T}(t'_j)]}+\left[\mathrm{H}(n_{l,\mathfrak{T}})-\frac{1}{2}\right]\ln\left[\frac{z-\mathfrak{T}(t_l)}{z-\mathfrak{T}(t'_l)}\right].$$

Dans l'expression de $u_{\mathfrak{T}}$:

— t_j, t'_j sont les points fixes d'une transformation fondamentale, la première somme étant étendue à ces p transformations;

— t_l, t'_l sont les points fixes de la « première » transformation fondamentale de $\mathfrak{T}$;

— $n_{l,\mathfrak{T}}$ est la somme algébrique des exposants de $\mathfrak{T}_l$ dans $\mathfrak{T}$;

— $\mathrm{H}(n_{l,\mathfrak{T}})$ est la fonction-échelon de Heaviside, nulle pour $n_{l,\mathfrak{T}}<0$, égale à $1/2$ pour $n_{l,\mathfrak{T}}=0$, égale à 1 pour $n_{l,\mathfrak{T}}>0$;

— les logarithmes, ln, sont nuls pour $z=\infty$ et uniformisés par des coupures reliant z_1 aux $2p$ contours du domaine fondamental. D'ailleurs, $\theta^2(z, z_1)$ est uniforme et holomorphe dans ce domaine.

3. La série définissant $\theta(z, z_1)$ est absolument convergente pour des k_j de modules assez petits. Elle reste probablement convergente tant que le groupe est de la troisième famille.

La démonstration de l'absolue convergence est fondée sur la possibilité de choisir pour les $2p$ contours les cercles

$$\frac{z - t'_j}{z - t_j} = k_j^{-\alpha_j} e^{i\theta_j}; \qquad \frac{\mathfrak{T}_j(z) - t'_j}{\mathfrak{T}_j(z) - t_j} = k_j^{1-\alpha_j} e^{i\theta_j},$$

où θ_j est une variable réelle : $0 \leq \theta_j \leq 2\pi$, et α_j une constante réelle : $0 < \alpha_j < 1$.

Par exemple, pour $\alpha_j = 1/2$, il est possible de choisir les $|k_j|$ assez petits pour que, non seulement les $2p$ cercles soient tous extérieurs les uns aux autres, mais pour que la somme des périmètres de tous leurs transformés soit convergente. Il est alors facile de montrer que $|u_{\mathfrak{T}}|$ est majoré par un terme proportionnel au périmètre du cercle correspondant à $\mathfrak{T}$.

4. Pour une transformation fondamentale $\mathfrak{T}_k$:

$$u_{\mathfrak{T}_k\mathfrak{T}}[\mathfrak{T}_k(z)] - u_{\mathfrak{T}}(z) = A_{\mathfrak{T}}(z) + B_{\mathfrak{T}}(z_1) + C_{\mathfrak{T}},$$

$$A_{\mathfrak{T}}(z) = [H(n_{l,\mathfrak{T}_k\mathfrak{T}}) - H(n_{l,\mathfrak{T}})] \ln \frac{z - \mathfrak{T}(t_l)}{z - \mathfrak{T}(t'_l)},$$

$$B_{\mathfrak{T}}(z_1) = \frac{1}{2} \sum_j \ln \left[\frac{z_1 - \mathfrak{T}^{-1}(\infty)}{z_1 - \mathfrak{T}^{-1}\mathfrak{T}_k^{-1}(\infty)} \right]^2 \left[\frac{t_j - \mathfrak{T}^{-1}\mathfrak{T}_k^{-1}(\infty)}{t_j - \mathfrak{T}^{-1}(\infty)} \right] \left[\frac{t'_j - \mathfrak{T}^{-1}\mathfrak{T}_k^{-1}(\infty)}{t_j - \mathfrak{T}^{-1}(\infty)} \right],$$

$$C_{\mathfrak{T}} = \left[H(n_{l,\mathfrak{T}_k\mathfrak{T}}) - \frac{1}{2} \right] \ln \left[\frac{t_l - \mathfrak{T}^{-1}(\infty)}{t_l - \mathfrak{T}^{-1}\mathfrak{T}_k^{-1}(\infty)} \right] \left[\frac{t'_l - \mathfrak{T}^{-1}\mathfrak{T}_k^{-1}(\infty)}{t_l - \mathfrak{T}^{-1}(\infty)} \right].$$

Le coefficient $H(n_{l,\mathfrak{T}_k\mathfrak{T}}) - H(n_{l,\mathfrak{T}})$ est nul sauf si $\mathfrak{T} = \mathfrak{T}'\mathfrak{T}_k^{\alpha}$, avec $\mathfrak{T}'$ ne commençant pas par $\mathfrak{T}_k$, et si $n_{l\mathfrak{T}}$ est 0 ou 1. Il est alors 1/2 et

$$\sum_{\mathfrak{T}} A_{\mathfrak{T}}(z) = \sum_{\mathfrak{T}'} \ln \left[\frac{z - \mathfrak{T}'(t_k)}{z - \mathfrak{T}'(t'_k)} \right] = w_k(z) - w_k(\infty),$$

où $w_k(z)$ est la fonction normale de première espèce correspondant à $\mathfrak{T}_k$.

D'autre part, si z_2 est un point arbitraire, différant des points fixes t_j, t'_j et de l'infini, on a

$$\sum_{\mathfrak{T}} [B_{\mathfrak{T}}(z_1) - B_{\mathfrak{T}}(z_2)] = \sum_p p \ln \left[\frac{z_1 - \mathfrak{T}^{-1}(\infty)}{z_1 - \mathfrak{T}^{-1}\mathfrak{T}_k^{-1}(\infty)} \right] \left[\frac{z_2 - \mathfrak{T}^{-1}\mathfrak{T}_k^{-1}(\infty)}{z_2 - \mathfrak{T}^{-1}(\infty)} \right] = p[w_k(z_2) - w_k(z_1)].$$

Par conséquent,

$$\ln \left[\frac{\theta[\mathfrak{T}_k(z), z_1]}{\theta[z, z_1]} \right] = w_k(z) - w_k(\infty) - p[w_k(z_1) - w_k(\infty)] - e'_k.$$

où la constante de Riemann e'_k, est indépendante de z, z_1, z_2.

5. La périodicité de $w_k(z)$ permet d'adopter la formule plus symétrique :

$$\ln \left[\frac{\theta[\mathfrak{T}_k(z), z_1]}{\theta[z, z_1]} \right] = \frac{w_k(z) + w_k[\mathfrak{T}_k(z)]}{2} - w_k(\infty) - p[w_k(z_1) - w_k(\infty)] - e_k.$$

La méthode la plus simple pour calculer e_k est d'appliquer cette formule pour $z = \mathcal{C}_k^{-1/2}(z_1)$ et z_1 arbitraire ou même tendant vers l'infini à condition de noter, dans ce dernier cas, la compensation des deux termes devenant infinis dans les séries définissant les logarithmes de fonctions θ-abéliennes.

6. La fonction

$$P(z, z_0, z_1, z_2) = \frac{\theta^{\frac{1}{p}}(z, z_2)\,\theta^{\frac{1}{p}}(z_0, z_1)}{\theta^{\frac{1}{p}}(z, z_1)\,\theta^{\frac{1}{p}}(z_0, z_2)}$$

est uniforme et méromorphe dans un domaine fondamental du plan z. Son logarithme :

$$\Pi(z, z_0, z_1, z_2) = \frac{1}{p}\ln\left[\frac{\theta(z, z_2)\,\theta(z_0, z_1)}{\theta(z, z_1)\,\theta(z_0, z_2)}\right]$$

est la fonction abélienne normale de troisième espèce.

En effet, ses p premières périodes, correspondant à des contours enfermant l'une des frontières du domaine fondamental, sont nulles. Les p autres périodes sont

$$\Omega_k = \Pi[\mathcal{C}_k(z)] - \Pi[z] = w_k(z_1) - w_k(z_2).$$

Il se comporte enfin comme $-\ln(z - z_1)$ pour $z \sim z_1$ et comme $+\ln(z - z_2)$ pour $z \sim z_2$.

7. La fonction abélienne normale de deuxième espèce est

$$Z_1(z, z_0, z_1) = \frac{\partial}{\partial z_1}\Pi[z, z_0, z_1, z_2] = \frac{1}{p}\frac{\partial}{\partial z_1}\ln\frac{\theta(z_0, z_1)}{\theta(z, z_1)}.$$

Les fonctions automorphes du groupe sont des combinaisons linéaires de fonctions abéliennes normales de seconde espèce dont toutes les périodes sont nulles. Elles peuvent aussi être exprimées, lorsque leurs zéros z_r et leurs pôles z_s sont connus, par

$$\frac{x(z)}{x(z_0)} = \frac{\prod_r \theta^{\frac{1}{p}}(z, z_r)}{\prod_s \theta^{\frac{1}{p}}(z, z_s)}\;\frac{\prod_s \theta^{\frac{1}{p}}(z_0, z_s)}{\prod_r \theta^{\frac{1}{p}}(z_0, z_r)},$$

et la relation algébrique entre deux fonctions automorphes x et y est uniformisée par des expressions paramétriques de cette forme.

8. La fonction θ-abélienne permet donc d'exprimer analytiquement les fonctions automorphes et les intégrales abéliennes des trois espèces. Pour les calculs numériques de ces fonctions, les séries directes, dont les termes de convergence s'éliminent, sont préférables, mais les expressions à l'aide de la fonction θ-abélienne permettent de reconstituer ces séries.

9. La présente Note simplifie, en les corrigeant sur certains points, les résultats des publications de l'O.N.E.R.A. nos 100 et 109.

(*) Séance du 31 mai 1965.

(O.N.E.R.A., Châtillon-sous-Bagneux, Seine.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une équation intégrale rencontrée en élasticité.* Note (*) de M. **Pierre Salaün**, transmise par M. Robert Mazet.

On cherche à quelles conditions l'équation intégrale

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_0^{+\infty} \mathrm{K}(x, y)\,\mathrm{F}(y)\,dy = f(x), \qquad \text{où} \quad \mathrm{K}(x, y) = a\,e^{-xy} + b\cos(xy) + c\sin(xy),$$

a, b, c étant des constantes réelles, admet pour solution

$$\mathrm{F}(y) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_0^{+\infty} \mathrm{R}(x, y)\,f(x)\,dx, \qquad \text{où} \quad \mathrm{R}(x, y) = a'\,e^{-xy} + b'\cos(xy) + c'\sin(xy),$$

a', b', c' désignant des constantes réelles fonctions des premières.

Les équations intégrales obtenues en attribuant aux constantes a, b, c les valeurs ± 1, trouvent leur origine dans la résolution de certains problèmes de la théorie de l'équation aux dérivées partielles des déplacements transversaux $u(x, t)$ de la ligne moyenne d'une poutre homogène de section constante

$$(1) \qquad \frac{\partial^4 u}{\partial x^4} + \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0,$$

où t désigne le temps et x l'abscisse d'un point de la ligne moyenne. Les problèmes en question consistent à déterminer pour $x \geqq 0$ et $t \geqq 0$ une fonction continue et bornée, satisfaisant à l'équation (1) pour $x > 0$ et $t > 0$, aux conditions de Cauchy $u(x, 0) = \varphi_0(x)$, $(\partial u/\partial t)(x, 0) = \varphi_1(x)$, φ_0 et φ_1 désignant deux fonctions continues et bornées, et à deux conditions linéaires et homogènes pour $x = 0$.

Les solutions particulières du type $\mathrm{X}(x)\,\mathrm{T}(t)$, bornées pour $x \geqq 0$, sont en désignant par a, b, c des constantes et par λ un paramètre positif,

$$[a\,e^{-\lambda x} + b\cos(\lambda x) + c\sin(\lambda x)]\cos(\lambda^2 t)$$

et

$$[a\,e^{-\lambda x} + b\cos(\lambda x) + c\sin(\lambda x)]\sin(\lambda^2 t);$$

a, b, c sont déterminées, à une constante près, par les conditions en $x = 0$; la méthode de superposition des solutions particulières conduit alors à des équations intégrales du type envisagé.

La méthode suivie pour résoudre le problème exposé dans le sommaire est celle qui a été utilisée par Picard pour résoudre les équations intégrales de Fourier. Dans tous les cas où il existe une solution du type cherché on a,

$$(2) \qquad \frac{1}{\pi}\int_0^{+\infty} dx\,\mathrm{R}(x, y)\int_0^{+\infty} \mathrm{K}(x, z)\,\mathrm{F}(z)\,dz = \mathrm{F}(y)$$

et réciproquement, si la relation (2) est vraie pour certaines valeurs de a, b, c, a', b', c', il sera possible de résoudre l'équation donnée.

Soit $F(z)$ une fonction à variation bornée dans tout intervalle fini, satisfaisant à la condition de Lipschitz

$$|F(z'') - F(z')| < A|z'' - z'|^{\mu} \qquad (A > 0, \mu > 0),$$

dans tout intervalle fini, et telle que l'intégrale $\int_0^{+\infty} |F(z)|\, dz$ existe.

Si k désigne un nombre positif, il est alors possible d'écrire

$$(3) \quad \int_0^k dx \int_0^{+\infty} R(x, y)\, K(x, z)\, F(z)\, dz = \int_0^{+\infty} dz\, F(z) \int_0^k R(x, y)\, K(x, z)\, dx.$$

Soit $y > 0$; si k augmente indéfiniment dans chacun des membres de la relation (3), celle-ci devient, à la limite,

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} dx \int_0^{+\infty} R(x, y)\, K(x, z)\, F(z)\, dz &= \frac{\pi}{2}(bb' + cc')\, F(y) + \left(aa' + \frac{1}{2} b'c + \frac{1}{2} bc'\right) \int_0^{+\infty} \frac{F(z)}{z + y}\, dz \\ &+ \frac{1}{2}(b'c - c'b) \int_0^{+\infty} \frac{F(z)}{z - y}\, dz + (a'b + ac') \int_0^{+\infty} \frac{y\, F(z)}{z^2 + y^2}\, dz \\ &+ (a'c + ab') \int_0^{+\infty} \frac{z\, F(z)}{z^2 + y^2}\, dz, \end{aligned}$$

la deuxième intégrale du second membre étant prise en valeur principale de Cauchy. Une relation du type (2) est donc obtenue si

$$2aa' + b'c + bc' = 0, \qquad a'b + ac' = 0, \qquad bb' + cc' = 2,$$
$$b'c - bc' = 0, \qquad a'c + ab' = 0,$$

c'est-à-dire dans les cas suivants :

1° $a = b = 0$; $a' = b' = 0$; $c' = 2/c$;

2° $a = c = 0$; $a' = c' = 0$; $b' = 2/b$;

3° $b = \varepsilon a$; $c = \varepsilon' a$ $(\varepsilon = \pm 1, \varepsilon' = \pm 1)$,

$$a' = \frac{-\varepsilon\varepsilon'}{a}, \qquad b' = \frac{\varepsilon}{a}, \qquad c' = \frac{\varepsilon'}{a}.$$

Les deux premiers cas sont ceux de Fourier.

Si $y = 0$ et si a, b, c, a', b', c' ont les valeurs données au troisième cas, le second membre de (3) tend vers $\pi F(0)$ si k augmente indéfiniment, et si $\varepsilon' = -1$; il est nul si $\varepsilon' = +1$.

Le résultat suivant est donc obtenu :

Une solution de l'équation intégrale

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} [e^{-xy} + \varepsilon \cos(xy) + \varepsilon' \sin(xy)]\, F(y)\, dy = f(x)$$

est

$$F(y) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} [-\varepsilon\varepsilon' e^{-xy} + \varepsilon \cos(xy) + \varepsilon' \sin(xy)]\, f(x)\, dx$$

pourvu que F satisfasse aux conditions imposées; il en sera ainsi, par exemple, si f est continue, si f' et f'' existent, et si les intégrales $\int_0^{+\infty} x\,|f(x)|\,dx$, $\int_0^{+\infty} |f'(x)|\,dx$, $\int_0^{+\infty} |f''(x)|\,dx$ existent.

Si $\varepsilon = -1$, il faut de plus que $f(0) = 0$.

L'unicité est assurée dans la classe des fonctions considérées puisque la relation

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} [e^{-xy} + \varepsilon \cos(xy) + \varepsilon' \sin(xy)]\, F(y)\, dy = 0$$

entraîne $F(y) = 0$.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(*Office National d'Études et de Recherches Aérospatiales, Châtillon-sous-Bagneux.*)

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Fonctions convexes duales associées à un couple d'ensembles mutuellement polaires.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Aggeri** et **Christian Lescarret**, présentée par M. Jean Leray.

1. Cette Note généralise un résultat de A. Beurling et A. E. Livingston [1] et un résultat voisin de F. E. Browder [2]. Ces auteurs introduisent sous le nom de « duality mapping » des applications d'un espace de Banach X dans son dual Y. Nous abordons une théorie semblable dans le cadre d'un couple d'espaces vectoriels topologiques en dualité où les *normes* sont remplacées par les *fonctions jauges* a et b d'ensembles $A \subset X$ et $B \subset Y$ mutuellement polaires.

On rappelle que deux fonctions f et g définies sur $[0, +\infty]$ et à valeurs dans cet intervalle sont *conjuguées de Young* si l'on a l'égalité

$$f(\xi) = \sup \{ \xi\eta - g(\eta) \mid \eta \in [0, +\infty[\} \qquad (\xi \geqq 0)$$

et l'analogue en échangeant f et g ainsi que ξ et η.

L'application $\varphi = \partial f$ (multivoque de $\mathbf{R}_+$ dans lui-même) *sous-gradient* [3] *de la fonction numérique* f est définie par

$$\varphi(\xi) = \{ \eta \in \mathbf{R}_+ \mid f(\xi) + g(\eta) = \xi\eta \}.$$

2. Soient maintenant X et Y deux espaces vectoriels réels mis en dualité par la forme bilinéaire $\langle , \rangle$, munis de topologies (localement convexes séparées) compatibles avec la dualité. Soient $A \subset X$ et $B \subset Y$ deux ensembles *mutuellement polaires* non réduits à $\{0\}$; soit a la *jauge* de A (à valeurs dans $[0, +\infty]$) et b celle de B.

Il est connu [4] que la *fonction duale* a^* de a, c'est-à-dire

$$a^*(y) = \sup_{x \in X} [\langle x, y \rangle - a(x)] \qquad (y \in Y)$$

est la *fonction indicatrice* de l'ensemble B, c'est-à-dire

$$a^*(y) = \begin{cases} 0 & \text{si } y \in B, \\ +\infty & \text{si } y \notin B. \end{cases}$$

D'après la réciprocité des fonctions duales, on a aussi bien

$$a(x) = \sup_{y \in Y} [\langle x, y \rangle - a^*(y)] = \sup_{y \in B} \langle x, y \rangle,$$

ce qui exprime que a est la *fonction d'appui* de B.

De même, b est la fonction d'appui de A. On vérifie facilement [5] :

Proposition 1. — *Pour tout* y *dans* Y, *on a*

$$b(y) = \sup_{x \in X} \frac{\langle x, y \rangle}{a(x)}$$

en faisant la convention : $r/0 = -\infty$ si $r \leqq 0$; $+\infty$ si $r > 0$.

Conséquence : $\forall x \in X,\ \forall y \in Y : \langle x, y \rangle \leqq a(x)\, b(y)$.

PROPOSITION 2. — *Si f, g sont deux fonctions conjuguées de Young, les fonctions* $F = f \circ a$ *et* $G = g \circ b$ *sont deux fonctions convexes duales* [4], *c'est-à-dire*

(1) $$F(x) = \sup_{y \in Y}[\langle x, y \rangle - G(y)], \quad \forall x \in X;$$

(2) $$G(y) = \sup_{x \in X}[\langle x, y \rangle - F(x)], \quad \forall y \in Y.$$

Démonstration. — D'après ce qui précède, on a

(3) $$F(x) + G(y) = f(a(x)) + g(b(y)) \geqq a(x)\, b(y) \geqq \langle x, y \rangle.$$

Il s'ensuit que G majore F^*, second membre de (2).

Soient $y \in Y$ et $\alpha \in \mathbf{R}$ tels que $\alpha < G(y)$. Il existe un réel $\xi \geqq 0$ tel que

$$\alpha < \xi\, b(y) - f(\xi)$$

et, compte tenu de ce que b est la *fonction d'appui* de A, un $x \in A$ tel que

$$\alpha < \xi \langle x, y \rangle - f(\xi).$$

Posons $x_1 = \xi x$. Comme $a(x_1) = \xi a(x) \leqq \xi$, la croissance de f implique

$$\alpha < \langle x_1 y \rangle - f(\xi) \leqq \langle x_1, y \rangle - f(a(x_1)) \leqq F^*(y),$$

ce qui achève d'établir l'égalité (2), et, symétriquement (1).

3. Par définition, l'égalité des membres extrêmes de (3) exprime que x et y sont *conjugués par rapport au couple* (F, G). Il en est ainsi si et seulement si les réels $a(x)$ et $b(y)$ le sont par rapport au couple (f, g) et $a(x)\, b(y) = \langle x, y \rangle$.

L'ensemble $T(x) = \partial F(x)$, *sous-gradient* de F au point x s'écrit

$$T(x) = \{ y \in Y \mid b(y) \in \varphi(a(x)) \text{ et } a(x)\, b(y) = \langle x, y \rangle \}.$$

Supposons que A soit un voisinage de l'origine pour la topologie choisie sur X; alors a est partout finie et continue sur X; si, de plus, f est partout finie sur $[0, +\infty[$, donc continue, F est finie et continue sur X, donc partout *sous-différentiable*, c'est-à-dire que, quel que soit x dans X, l'ensemble $\partial F(x) \subset Y$ est non vide. On sait que l'application multivoque $x \to \partial F(x)$ est *monotone* au sens de G. J. Minty [6]. D'après un théorème de J.-J. Moreau [7], elle est s. c. s. au sens de G. Kuratowsky et l'ensemble convexe $T(x)$ est équicontinu relativement à la topologie de X, donc, *a fortiori*, faiblement compact dans Y. On peut alors en déduire que T est *monotone maximale*.

4. Nous généralisons le résultat de F. E. Browder sous la forme :

PROPOSITION 3. — *Soit* V *un sous-espace vectoriel fermé de* X; *notons* $V^\perp$ *son orthogonal dans* Y; *soit* $u_0 \in X$ *et* $v_0 \in Y$. *Supposons que :*

1° A *est un voisinage de l'origine pour la topologie de* X [*donc* a fortiori *pour la topologie de Mackey* $\tau(X, Y)$];

2° A *est faiblement compact;*

3° f *et* g *sont partout finies sur* $[0, +\infty[$.

Alors

(4) $$T(V + u_0) \cap (V^{\perp} + v_0) \neq \emptyset.$$

Démonstration. — $V' = V + u_0$ est une variété linéaire fermée et (4) équivaut à

(5) $$\exists u \in V' \text{ tel que } o_Y \in T(u) + V^{\perp} - v_0.$$

Posons $F'(x) = F(x) + \Psi_{V'}(x) - \langle x, v_0 \rangle$, où $\Psi_{V'}$ est la *fonction indicatrice* de V'. Les hypothèses impliquent que a est finie et continue sur X, donc aussi $F = f \circ a$. D'après un théorème de J.-J. Moreau sur le *sous-gradient* d'une somme (3), on a en ce cas :

$$\partial F' = \partial F + \partial \Psi_{V'} - v_0,$$

c'est-à-dire

$$\partial F'(x) = T(x) + V^{\perp} - v_0 \quad \text{si } x \in V' \qquad (\emptyset \text{ si } x \notin V').$$

La propriété (5) signifie que l'origine de Y appartient à $\partial F'(u)$, c'est-à-dire que F' présente un minimum sur X au point u.

Pour l'établir, nous montrons que F' est une fonction faiblement *inf-compacte* (8), c'est-à-dire que pour tout réel r, l'ensemble

$$K(r) = \{ x \in X \mid F'(x) \leqq r \}$$

est compact dans X faible. C'est l'intersection de V' avec

$$K_1(r) = \{ x \in X \mid F(x) - \langle x, v_0 \rangle \leqq r \}.$$

Montrons que $K_1(r)$ est compact; on a l'implication

(6) $$x \in K_1(r) \Rightarrow F(x) \leqq \langle x, v_0 \rangle + r \leqq a(x)\, b(v_0) + r.$$

Puisque g est partout finie sur $[0, +\infty[$, la fonction f possède des minorantes affines de toutes pentes; soient $p > b(v_0)$ et α tels que

(7) $$f(t) \geqq pt + \alpha \quad \text{pour tout } t \geqq 0.$$

La comparaison avec (6) montre que $K_1(r)$ est contenu dans l'ensemble

$$\left\{ x \in X \mid a(x) \leqq \frac{r - \alpha}{p - b(v_0)} \right\}$$

faiblement compact, puisque homothétique de A.

Remarque. — Il résulte d'un raisonnement de A. Bronsted et R. T. Rockafellar (9) que les hypothèses 1° et 2° ne peuvent être vérifiées que si la topologie de X est une topologie *d'espace de Banach réflexif*.

Moyennant des conditions supplémentaires, l'élément u de la proposition 3 est unique. Précisément, si la fonction F est *strictement convexe* sur X, il en est de même de F' sur l'ensemble où elle est finie, ce qui implique l'unicité de u. Nous établissons donc, pour finir, des conditions suffisantes pour que F soit strictement convexe.

Posons $S = \{ x \in X \mid a(x) = 1 \}$.

DÉFINITION. — *L'ensemble* A *est strictement convexe si pour tout couple* (x, x') *de points distincts de* S *et tout couple* (α, α') *de réels strictement positifs tels que* $\alpha + \alpha' = 1$ *on a*

$$\alpha x + \alpha' x' \in A \cap \complement S.$$

On démontre [5] :

PROPOSITION 4. — *Si l'ensemble* A, *supposé borné et absorbant, et la fonction* f *sont strictement convexes, la fonction* $F = f \circ a$ *est strictement convexe sur* X.

En conclusion, énonçons :

PROPOSITION 5. — *Si les hypothèses de la proposition* 3 *sont satisfaites, et si, de plus, l'ensemble* A *et la fonction* f *sont strictement convexes, alors il existe* $u \in V'$ *unique tel que*

$$T(u) \cap (V^{\perp} + v_0) \neq \emptyset.$$

(*) Séance du 24 mai 1965.

[1] A. BEURLING et A. E. LIVINGSTON, *Arkiv Matem.*, 4, nº 32, 1960-1963.

[2] F. E. BROWDER, *Can. J. Math.*, (à paraître, 1965); *Trans. Amer. Math. Soc.*, 118, 1965 (à paraître).

[3] J.-J. MOREAU, *Étude locale d'une fonctionnelle convexe*, Faculté des Sciences de Montpellier, Séminaires de Mathématiques, 1963 (multigraphié, 25 pages); partiellement résumé dans *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 4117; 258, 1964, p. 1128.

[4] J.-J. MOREAU, *Fonctions convexes en dualité*, Faculté des Sciences de Montpellier, Séminaires de Mathématiques, 1962 (multigraphié, 18 pages).

[5] J. C. AGGERI et C. LESCARRET, *Sur une application de la théorie de la sous-différentiabilité à des Fonctions convexes duales associées à un couple d'ensembles mutuellement polaires*, Faculté des Sciences de Montpellier, Séminaires de Mathématiques, 1965.

[6] G. J. MINTY, *Duke Math. J.*, 29, 1962, p. 341-346.

[7] J.-J. MOREAU, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1067.

[8] J.-J. MOREAU, *Inf-Convolution*, Faculté des Sciences de Montpellier, Séminaires de Mathématiques, 1963 (multigraphié, 48 pages).

[9] A. BRONDSTED et R. T. ROCKAFELLAR, *On the subdifferentiability of convex functions.*

(*Faculté des Sciences, chemin des Brusses, Montpellier, Hérault.*)

ANALYSE NUMÉRIQUE. — *Quadratures elliptiques, un nouveau procédé d'intégration numérique.* Note (*) de M. **Pierre Barrucand**, présentée par M. Henri Villat.

Par quadrature elliptique, on entend une généralisation des quadratures gaussiennes, donnant des résultats beaucoup plus précis si les singularités de l'intégrande présentent certains types de distribution. Il s'agit, en fait, d'un changement de variable utilisant les propriétés des fonctions elliptiques.

Considérons l'intégrale

$$I = \int_{-1}^{+1} f(x)\,dx = \frac{\pi}{2}\int_{-1}^{+1} f\left(\sin\frac{\pi}{2}x\right)\cos\frac{\pi}{2}x\,dx$$

et supposons que $f(x)$ est analytique et n'a pas de singularité sur l'intervalle $[-1,1]$, bornes comprises; soit maintenant le développement en polynomes ultrasphériques

$$(1)\qquad f(x) = \sum_{0}^{\infty} a(n, \lambda)\, C_n^{\lambda}(x).$$

Soit en particulier $a(n, 1/2) = a(n)$; $P_n(x) = C_n^{1/2}(x)$ est le polynome de Legendre d'ordre n ayant les zéros $x_{m,n}$ auxquels sont associés les nombres de Christoffel $H_{m,n}$. La série associée $\sum_{\sigma}^{\infty} a(n, \lambda)\, y^n$, pour tout $\lambda < 0$, a $(\alpha + \beta)$ pour rayon de convergence, α et β étant les semi-axes de l'ellipse de convergence [1] de (1).

Les formules de quadratures gaussiennes donnent une suite convergente d'approximations vers I :

$$I_n = \sum_{m=1}^{n} H_{m,n} f(x_{m,n}).$$

On a

$$(2)\qquad I_n = \sum_{r=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{m=n} a(r)\, H_{m,n}\, P_r(x_{m,n}) = I + \sum_{r=m}^{\infty} a(r)\, \gamma(r, n) = I + R_n,$$

avec $\gamma(r, n) = \sum_{m=1}^{n} H_{m,n}\, P_r(x_{m,n})$; mais puisque $P_n(x) < 1$ si $-1 < x < 1$, $\gamma(m, n) < 2$. Le rayon de convergence ρ de $\sum_{1}^{\infty} R_n y_n$ est donc $\geqq (\alpha + \beta)^2$; une représentation de R_n due à Davis [2] avait montré l'égalité $\rho = (\alpha + \beta)^2$.

Si nous effectuons un changement de variable conservant les bornes d'intégration ± 1, nous avons

$$I = \int_{-1}^{1} f[\varphi(y)]\,\varphi'(y)\,dy, \qquad I'_n = \sum_{1}^{n} H_{m,n} f[\varphi(x_{m,n})]\,\varphi'(x_{m,n});$$

la distribution des singularités de l'intégrande est en général modifiée, ainsi que le rayon ρ et l'on peut ainsi essayer d'améliorer la rapidité de la convergence de la suite des quadratures.

Supposons maintenant toutes les singularités réelles, c'est-à-dire que $f(x)$ n'a aucune singularité dans le plan coupé par les demi-droites $[c, \infty]$, $[-c, -\infty]$; c est évidemment arbitraire mais réel, positif et compris entre 1 et d, d étant le module de l'abscisse de la singularité la plus proche de l'intervalle d'intégration. Soit $k = 1/c$; nous pouvons alors écrire

$$(3) \qquad I = K \int_{-1}^{+1} f[sn(Ku, k)]\, cn(Ku, k)\, dn(Ku, k)\, du,$$

K ayant son sens traditionnel et, si $V(u) = cn\,u \sec(\pi u/2K)$,

$$(4) \qquad I = K \int_{-1}^{+1} f(sn\,Ku)\, dn\,Ku\, V(Ku) \cos\left(\frac{\pi u}{2}\right) du.$$

Posant $w(x) = w = (2K/\pi) \arcsin x$, on a

$$(5) \qquad I = \frac{2K}{\pi} \int_{-1}^{+1} f(sn\,w)\, dn\,w\, V(w)\, dx,$$

d'où la suite, convergente puisque, en fait, simple cas particulier des quadratures gaussiennes,

$$(6) \qquad I_n^{\star} = \sum_{1}^{n} H_{m,n,k}^{\star} f(x_{m,n,k}^{\star}),$$

avec, si $w_m = (2K/\pi) \arcsin x_{m,n}$,

$$(6\,bis) \qquad \begin{cases} x_{m,n,k}^{\star} = x_{m,n}^{\star} = sn(w_{m,k}), \\ H_{m,n,k}^{\star} = H_{m,n}^{\star} = \dfrac{2K}{\pi}\, dn\,w_m\, V(w_m)\, H_{m,n}. \end{cases}$$

Nous appellerons ces formules (6) formules de *quadrature elliptique*. Quoique la transformation exposée ici soit assez compliquée, on voit que pratiquement on peut les appliquer exactement de la même façon que la formule de Gauss, en choisissant un k, et en remplaçant les $x_{m.n}$ et $H_{m,n}$ par les $x_{m,n}^{\star}$ et $H_{m,n}^{\star}$. Par exemple

$$x_{m,5} = 0; \quad \pm 0{,}5385; \quad \pm 0{,}9062; \qquad H_{m,5} = 0{,}5689; \quad 0{,}4786; \quad 0{,}2369$$

sera remplacé si $k = \sin 45°$ par

$$x_{m,5}^{\star} = 0; \quad \pm 0{,}6038; \quad \pm 0{,}9315; \qquad H_{m,5}^{\star} = 0{,}6715; \quad 0{,}4832; \quad 0{,}1810$$

et l'on n'a pas à se soucier du changement de variable qui est implicite.

La formule

$$I = K\int_{-1}^{1} f(sn\,Ku)\,dn\,Ku\,cn\,Ku\,du,$$

est une transformation de la définition de I qui a transformé toutes les singularités réelles de $f(x)$ en singularités distribuées sur les lignes horizontales d'ordonnées $(2m+1)\,iK'/K$, $m = 0, \pm 1, 1, 2, \ldots$ auxquelles s'ajoutent les singularités propres de $dn\,Ku\,cn\,Ku$ qui sont des pôles doubles distribués sur ces droites. D'autre part la série

$$\sum a(n, \lambda)\, C_n^{\lambda}(\sin x)$$

est équiconvergente avec

$$\sum a(n, \lambda) \cos nx,$$

sauf peut-être aux limites du domaine de convergence qui est une bande horizontale symétrique par rapport à l'axe réel. L'analyse que nous avons publiée antérieurement ([3]) reste donc valable, sans changement aucun; le résultat de la transformation à laquelle nous nous sommes livré est donc de remplacer le rayon de convergence $(c+\sqrt{c^2-1})^2$ par le rayon $\exp(2\pi K'/K)$ beaucoup plus grand si c est voisin de d; par suite l'influence des singularités réelles, assez gênantes avec la formule de Gauss, devient très faible, surtout si $c > 1{,}03$. On peut donc effectuer des sommations extrêmement précises en prenant très peu de points.

Si par contre on a affaire à des singularités toutes imaginaires pures, la plus proche ayant l'ordonnée $i\tilde{c}$, on effectuera le changement de variable en utilisant la fonction $cn(u, k)$ ou $cn(K-u, k) = k'sd\,u$. On est alors amené à construire des formules de quadratures elliptiques (7)

$$\sum H_{m,n}^{**} f(x_{m,n}^{**}) = I_n^{**}, \tag{7}$$

avec

$$(7\,bis)\qquad \left\{\begin{aligned} x_{m,n}^{**} &= cn\,\frac{2K\arccos x_{m,n}}{\pi} = cn(\tilde{\varphi}_m, k),\\ H_{m,n}^{**} &= \frac{2K}{\pi}\, dn(\tilde{\varphi}_m)\, \tilde{V}(\tilde{\varphi}_m)\, H_{m,n}, \end{aligned}\right.$$

$\tilde{V}(u) = sn\,u \operatorname{cosec}(2Ku/\pi)$. On choisira un k tel que $k'/k \geq \tilde{c}$.

Enfin, si l'on a à la fois des singularités imaginaires pures et réelles, on pourra recourir aux propriétés de transformation de l'intégrale

$$\int_0 \frac{dx}{\sqrt{(1-x^2)(1-k^2x^2)(1+p^2x^2)}} = \frac{1}{2}\int_0 \frac{dx}{\sqrt{x(1-x)(1-k^2x)(1+p^2x)}},$$

mais les formules sont trop compliquées pour être reproduites ici.

Si l'on a des singularités complexes, le problème devient plus compliqué; on ne peut en effet déterminer aucun k tel que le rayon de convergence

de la suite de quadratures, soit $\exp(2\pi K'/K)$, mais il est de la forme $\exp(2\pi G/K)$, G dépendant des coordonnées des diverses singularités. La détermination du module k et du type de formule (6) ou (7) à choisir dépend alors pratiquement des propriétés de courbes dites spiriques de Perseus.

Une table des valeurs $x^{*}_{m,n}$, $H^{*}_{m,n}$, $x^{**}_{m,n}$ et $H^{**}_{m,n}$ à 20 décimales $n = 2(1)\,14$ pour diverses valeurs de k a été construite.

Une analyse à peu près identique s'applique en général aux formules de quadrature où figure le poids $(1-x^2)^{\lambda}\,|x|^{\mu}$; comme cas particulier $\lambda = -1/2$, $\mu = 0$, on retrouve les formules de notre Note [3]. Les formules (6 *bis*) et (7 *bis*) sont alors à modifier.

(*) Séance du 31 mai 1965.

(1) G. Szegö, *Orthogonal Polynomials*, Am. Math. Soc., 1959, p. 242.

(2) Ph. Davis, in *TODD : Survey of Numerical analysis*, Mc Graw Hill, 1962, p. 468.

(3) P. Barrucand, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2742.

(*Institut Blaise Pascal*, 23, *rue du Maroc*, *Paris*, 19e.)

MÉCANIQUE. — *Calcul du décollement d'un jet s'attachant à une paroi convexe.* Note (*) de M. **Marcel Kadosch**, transmise par M. André Lichnerowicz.

L'angle d'attachement d'un jet à une paroi convexe est calculé à l'aide des formules des couches limites soumises à un gradient de pression longitudinal. Un exemple d'illustration montre que cet angle augmente à partir d'un rayon critique comme $r^{2/3}$ environ, et dépend assez faiblement du nombre de Reynolds.

Il est bien connu qu'un jet a tendance à s'attacher à une paroi de courbure modérée. Pour la géométrie (*fig.* 1), l'expérience montre que si : $r < 2\,h$ environ, le jet décolle en F_1 $(\widehat{EF_1} \sim 20^\circ)$, mais que si $r > 3h$ environ, l'angle de décollement $\widehat{EF_2}$ augmente avec r (1).

Nous proposons de calculer la position du point de décollement F en appliquant les critères classiques de séparation à la couche limite DEFF′ E′

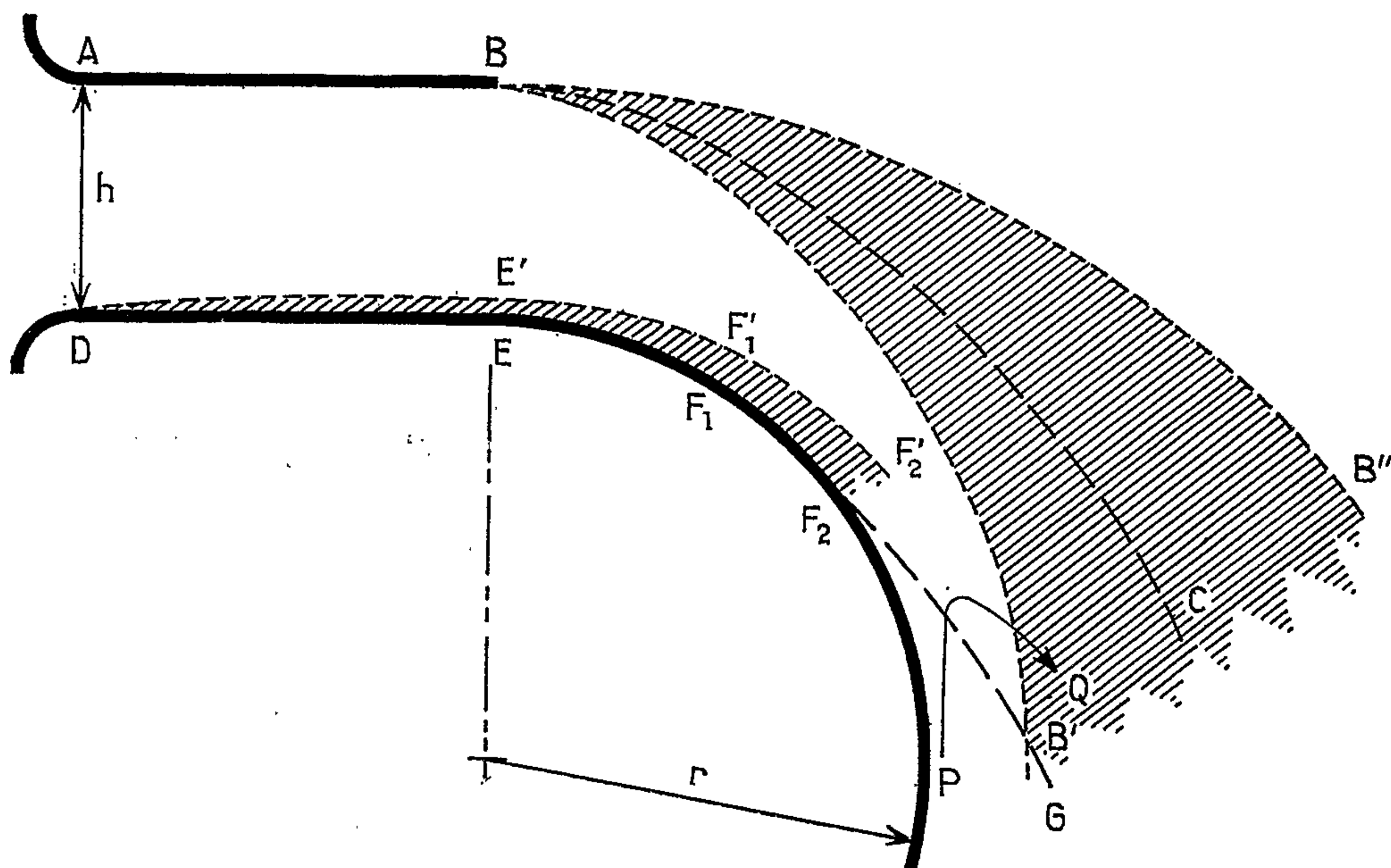


Fig. 1.

sous l'effet du gradient de pression longitudinal résultant en F′, d'un écoulement potentiel dans la zone DEFGCBA (FG, CB, lignes de jet à la pression ambiante).

La portée de ce calcul est limitée par le fait qu'une zone de mélange B′BB″ finit par envahir le jet à une distance $BB' \sim 3$ à $5\,h$ selon la courbure, et que la dépression qui règne en F induit un courant de retour PQ. On néglige ce dernier en première approximation (*a*) et l'on suppose

que B′ est en aval de F (*b*). Le calcul proposé peut alors prédire correctement le décollement, bien que la zone potentielle soit réduite à BB′ F′ E′, dans le cas assez général où l'équation transversale des zones dissipatives se réduit (*c*) à $\partial p/\partial n = \rho u^2/R$.

Il faut toutefois calculer le gradient longitudinal en F′, et non en F (*d*), car pour le calcul potentiel on doit se donner F *a priori* et l'on y trouve le gradient infini. On peut par exemple poser $FF' = \theta$, épaisseur de quantité de mouvement, et écrire qu'en F′ on a perdu 80 % de la pression dynamique (Gruschwitz), ou adopter les critères plus élaborés de Truckenbrodt [2].

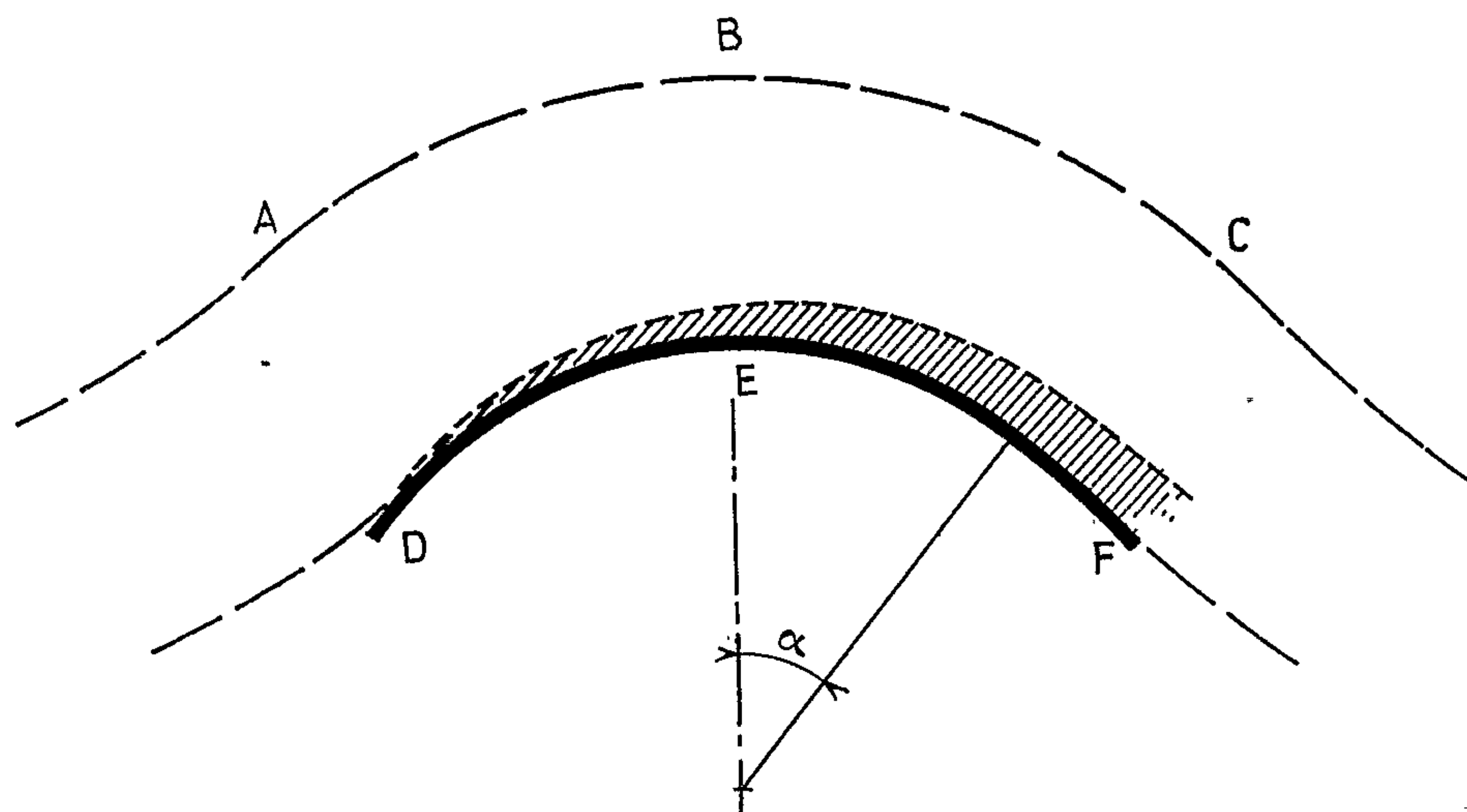


Fig. 2.

Pour illustrer la méthode, considérons le modèle mathématique très simplifié (*fig.* 2). L'équation intégrale donnant la répartition des pressions admet la solution approximative (*e*), dépendant du paramètre X_0 [3]

$$\frac{\pi r}{2h}\left(\log\frac{v}{v_a} - i\alpha\right) = \text{Arc}\cos\left(\frac{\text{ch}\,Z}{\text{ch}\,X_0}\right) + iZ, \tag{1}$$

$$Z = \frac{\pi}{2hv_a}(\varphi + i\psi) \quad \text{potentiel réduit (origine en E)}, \tag{2}$$

$$X_0 = \frac{\pi}{2hv_a}\varphi_F\left(\sim \pi r\frac{\alpha_{\max}}{2h}\right). \tag{3}$$

Pour la couche limite DEF supposée turbulente (*f*), nous avons pris (*g*) le modèle de A. Buri (analogie avec la couche laminaire), avec (*h*) : $FF' = \theta$, et trouvé entre X_0 et r/h une relation qui prend les formes asymptotiques suivantes :

$$\left(\frac{vh}{\nu}\right)^{0,25} X_0^n = 0,62\left(\frac{r}{h}\right)^{2,5}, \tag{4}$$

$n = 4$ si $X_0 < 1$ environ (régime de non-attachement);
$n = 1,5$ si $X_0 > 1$ (régime d'attachement).

En vertu de (3), α_{max} augmente avec r dans le deuxième régime comme indiqué dans le résumé.

La formule (4) rend compte des phénomènes essentiels *malgré les hypothèses contestables* (*h*) *et surtout* (*g*). On peut espérer un bon accord quantitatif en employant les méthodes usuelles plus perfectionnées. On présentera ultérieurement les modifications de calcul nécessaires quand (*a*) et (*b*) ne tiennent pas.

(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) M. KADOSCH, *J. Phys. Rad.*, 19, 1958, p. 1 A à 12 A.

(2) H. SCHLICHTING, *Boundary Layer Theory*, chap. XXII.

(3) L. C. WOODS, *Quart. J. Mech. Appl. Math.* 7, 1954, p. 263.

(*Société Bertin*, B. P. 3, 78 *Plaisir*.)

RÉSISTANCE DES MATÉRIAUX. — *Méthode de calcul des arcs encastrés de grande épaisseur et de forte courbure dans le cas des déformations planes.* Note (*) de M. **Zija Kellici**, transmise par M. Léopold Escande.

Dans deux études précédentes ([1]) nous avons montré l'effet de la déformation d'un élément normal à la surface d'une coque sur la grandeur de la force normale et du moment dans le cas des coques cylindriques ouvertes et fermées, l'allongement étant pris conformément à l'hypothèse de V. Z. Vlassov.

De nos études ci-dessus ainsi que de l'analyse des résultats de l'étude du Professeur P. Cicala, il résulte que l'influence de l'allongement de l'élément normal est bien plus grande : elle représente donc un facteur dont il est indispensable de tenir compte, en particulier pour le calcul des voûtes de grande épaisseur et de forte courbure.

Il s'ensuit qu'on se rapproche beaucoup de la réalité si l'on calcule un arc encastré de grande épaisseur et de forte courbure en le considérant comme cas particulier d'une coque.

Dans cet ordre d'idées, nous présentons ci-dessous la solution générale du problème d'un arc circulaire à section constante, soumis à une pression radiale constante.

L'arc en question est étudié sous l'aspect des déformations planes ($u = 0$), comme cas particulier du problème des coques cylindriques élastiques de grande épaisseur et forte courbure, calculées d'après l'hypothèse $u_\gamma = w + \gamma w^*$.

Dans ce cas, les équations différentielles de l'arc élastique sont, en coordonnées curvilignes orthogonales ([1]) (*fig.* 1) :

$$(1)\quad \begin{cases} \dfrac{d^2 v}{d\beta^2} + \dfrac{dw}{d\beta} + \nu R \dfrac{dw^*}{d\beta} = 0, \\ \dfrac{dv}{d\beta} + C^2 \dfrac{d^4 w}{d\beta^4} + 2C^2 \dfrac{d^2 w}{d\beta^2} + C^2 w + w - R(C^2 - \nu)\, w^* - RC^2 \dfrac{d^2 w^*}{d\beta^2} = \dfrac{1-\nu^2}{E\delta} R^2 Z, \\ \nu \dfrac{dv}{d\beta} - (C^2 - \nu)\, w - C^2 \dfrac{d^2 w}{d\beta^2} + (R^2 + R^2 C^2)\, w^* - R^2 C^2 \dfrac{1-\nu}{2} \dfrac{d^2 w^*}{d\beta^2} = \dfrac{1-\nu^2}{E\delta} R Z^*; \end{cases}$$

où $C^2 = \delta/12\,R^2$, δ étant l'épaisseur de l'arc, et où $v(\beta)$, $w(\beta)$ représentent les déplacements de la fibre du milieu de l'arc, $w^*(\beta)$ l'allongement relatif en direction normale à la fibre du milieu de l'arc; Z^* une grandeur générale qui correspond à l'allongement de l'élément normal et qui est déterminé par

$$Z^* = \frac{1}{AB} \left| H_1 H_2 \sigma_\gamma \gamma \right|_{-\frac{\delta}{2}}^{+\frac{\delta}{2}},$$

H_1 et H_2 étant les coefficients de Lamé.

Le système d'équations (1) étant du huitième ordre, il faut avoir huit conditions latérales pour la détermination des constantes d'intégration.

Dans notre cas, pour l'arc encastré les conditions latérales sont, pour $\beta = 0$ et $\beta = \beta_1$:

$$v = w = w^* = \frac{dw^*}{d\beta} = 0.$$

En outre, pour les petites déformations de l'arc circulaire nous avons $dv/d\beta = 1$, où v est la composante tangentielle du déplacement.

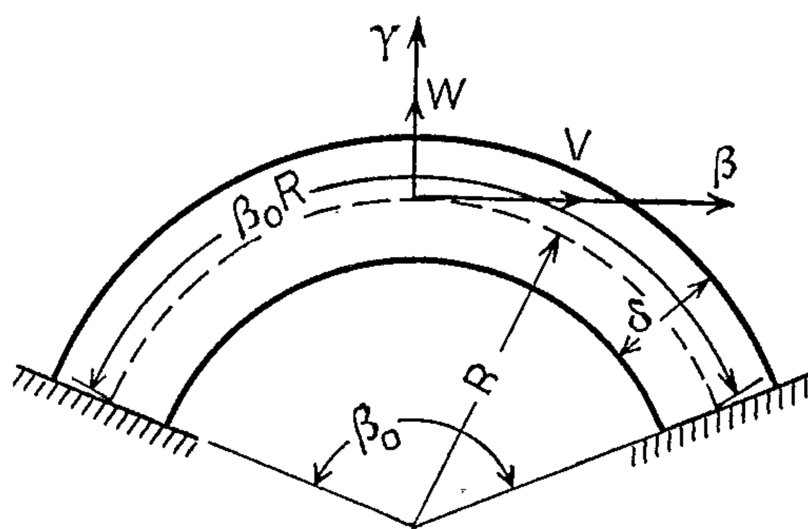


Fig. 1.

En intégrant la première équation du système (1) on a

$$\frac{dv}{d\beta} + w + \nu R w^* + C_8 = 0.$$

Dans ces conditions, puisque pour $\beta = 0$ on a $w = w^* = 0$, il en résulte que $C_8 = -1$ et l'équation ci-dessus prend la forme

$$\frac{dv}{d\beta} + w + \nu R w^* - 1 = 0. \tag{2}$$

En remplaçant alors la valeur de $dv/d\beta$ tirée de (2), successivement dans la deuxième et la troisième équation du système (1), ce dernier se réduit à l'équation différentielle.

$$\begin{aligned}\frac{d^6 w}{d\beta^6} - \frac{1-\nu^2-2C^2}{C^2}\frac{d^4 w}{d\beta^4} - \frac{2-C^2-2\nu^2}{C^2}\frac{d^2 w}{d\beta^2} + \frac{1-\nu^2}{C^2}w \\ = -\frac{1-\nu^2}{E\delta C^2}\frac{R(1+2C^2-\nu^2)}{C^2}Z^* + \frac{1-\nu^2}{E\delta C^2}RZ^* \\ -\frac{1-\nu^2}{E\delta C^2}R^2 Z - \frac{\nu}{C^2}\frac{1+2C^2-\nu^2}{C^2} - \frac{1}{C^2} + \frac{\nu}{C^2}.\end{aligned} \tag{3}$$

L'équation caractéristique de (3) est du sixième degré. En la transformant en une équation du troisième degré de la forme

$$X^3 + 3pX + 2q = 0, \tag{4}$$

on voit que, dans le cas actuel, on a $D = q^2 + p^3 < 0$ ainsi que $p < 0$ pour toute valeur du rapport δ/R; donc les racines de (4) sont réelles et

peuvent s'écrire

$$X_1 = -2r\cos\frac{\varphi}{3},$$

$$X_2 = +2r\cos\left(\frac{\pi}{3} - \frac{\varphi}{3}\right),$$

$$X_3 = +2r\cos\left(\frac{\pi}{3} + \frac{\varphi}{3}\right),$$

la valeur de φ pouvant être déterminée par la relation

$$\cos\varphi = 1 - \frac{27\dfrac{1-\nu^2}{C^2}}{\left(1+\dfrac{1-\nu^2}{C^2}\right)^3}.$$

On peut ainsi trouver facilement les racines de (4) et de là celles de l'équation caractéristique de (3) pour différentes valeurs de δ/R.

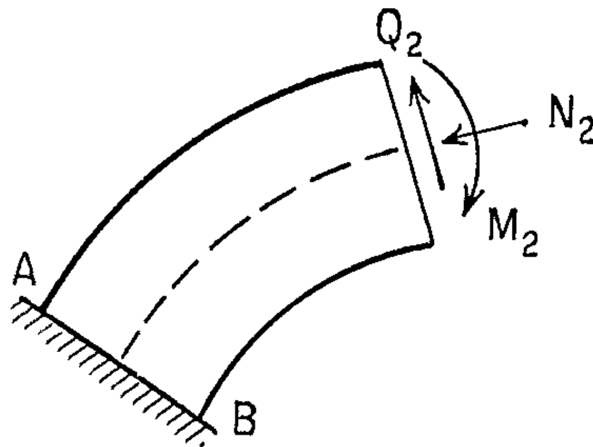


Fig. 2.

Si nous appelons $k_1, \ldots, k_6$ les racines de l'équation caractéristique homogène, la solution générale de l'équation différentielle (3) peut s'écrire sous la forme

$$w = C_1 e^{k_1\beta} + C_2 e^{k_2\beta} + C_3 e^{k_3\beta} + C_4 e^{k_4\beta} + C_5 e^{k_5\beta} + C_6 e^{k_6\beta} + \frac{T}{1-\nu^2} C^2,$$

où T représente le deuxième membre de (3).

De cette manière on peut trouver w^* et v en fonction de w et, en se rapportant aux conditions latérales et en intégrant (2), on détermine facilement les sept constantes nécessaires.

En définitive on peut donc trouver, par les expressions suivantes, la force normale ainsi que le moment dans les sections transversales de l'arc [1] :

$$(5)\quad \begin{cases} N_2 = \dfrac{E\delta}{(1-\nu^2)R}\left[\dfrac{dv}{d\beta} + w(1+C^2) + \dfrac{\delta^2}{12R^2}\dfrac{d^2w}{d\beta^2} + \nu R w^* - \dfrac{\delta}{12R^2}R w^*\right], \\ M^2 = \dfrac{E\delta^3}{12R^2(1-\nu^2)}\left[\dfrac{d^2w}{d\beta^2} + w - w^* R\right]. \end{cases}$$

Dans le cas d'un arc considéré comme une partie de voûte élastique, étant donné que l'arc a été étudié comme un problème de déformations planes, en plus des forces ci-dessus nous aurions aussi des forces qui agissent normalement à la section longitudinale et qui peuvent être facilement déterminées en fonction de v, w et w^* par les expressions suivantes [1] (*fig.* 2) :

$$(6)\quad \begin{cases} N_1 = \dfrac{E\delta}{(1-\nu^2)R}\left[\nu \dfrac{dv}{d\beta} + \nu w + \nu R w^*\right], \\ M_1 = \dfrac{E\delta^3}{12R^2(1-\nu^2)}\left[\nu \dfrac{dv}{d\beta} - \nu \dfrac{d^2 w}{d\beta^2} + 2\nu R w^*\right]. \end{cases}$$

D'une façon analogue on pourrait trouver également les expressions des forces de cisaillement.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) *Bull. Univ. Tirana*, n° 2, 1962, p. 3 et n° 3, 1962, p. 3.

(*Université de Tirana,*
Chaire de Résistance des Matériaux,
Tirana, Albanie.)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Les asymétries d'ordre supérieur dans un écoulement turbulent.* Note (*) de MM. **François N. Frenkiel** et **Philip S. Klebanoff**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

Les mesures expérimentales de certaines caractéristiques de la turbulence derrière une grille sont déterminées par des calculatrices et comparées aux résultats obtenus à partir d'une densité de probabilité pour les vitesses turbulentes voisine de la loi normale.

Certaines caractéristiques statistiques de la turbulence ont été mesurées dans une soufflerie avec un anémomètre à fil chaud à une distance de 48,5 mailles en aval d'une grille à maille de 2,54 cm et à une vitesse moyenne de 15,4 m/s [1]. Le voltage mesuré représente la composante longitudinale de la vitesse turbulente $u(\mathbf{x}, t)$ en fonction du temps t à un point fixe $\mathbf{x}$. L'écart moyen de cette composante était 1,8 % de la vitesse moyenne et le nombre de Reynolds (obtenu à partir de la longueur de dissipation d'énergie λ) était égal à 55. Les fluctuations du voltage ont été enregistrées sur un ruban magnétique et évaluées à une fréquence de 12 800 lectures/s. Les données numériques ont été alors employées pour obtenir diverses caractéristiques statistiques [2] et en particulier les asymétries

$$(1)\qquad S^{(n)} = \frac{\overline{(u_2-u_1)^n}}{\left[\overline{(u_2-u_1)^2}\right]^{\frac{n}{2}}},$$

où n est un nombre impair et $u_1 = u(\mathbf{x}, t)$, $u_2 = u(\mathbf{x}, t+h)$ sont les composantes des vitesses turbulentes à deux instants séparés par un intervalle de temps h. Les mesures publiées jusqu'à présent sont limitées à l'asymétrie $S^{(3)}$ obtenue par Stewart [3], qui a mesuré la corrélation entre les vitesses turbulentes simultanées à deux points tandis que nous discutons ici les vitesses turbulentes au même point à deux instants différents.

Nous allons considérer ici la *super-asymétrie* $S^{(5)}$. Les valeurs mesurées de $S^{(3)}$ et $S^{(5)}$ sont présentées, sur la figure 1, en fonction de l'intervalle de temps h. Ces résultats ont été obtenus à partir d'un échantillon de vitesses turbulentes enregistrées pendant une période de temps d'environ 12,5 s avec 160 020 valeurs numériques de ces vitesses.

Considérons maintenant la densité de probabilité $p(u_1, u_2)$, u_1 et u_2 étant les vitesses respectives aux instants t et $t+h$. Dans la plupart des cas on admet que cette densité suit la loi normale (de Laplace-Gauss) :

$$(2)\qquad p_0(u_1, u_2) = P_0\left(\frac{u_1}{\sigma_1}, \frac{u_2}{\sigma_2}\right)$$
$$= \frac{1}{2\pi\sigma_1\sigma_2(1-R^2)^{\frac{1}{2}}}\exp\left\{-\frac{1}{2(1-R^2)}\left[\left(\frac{u_1}{\sigma_1}\right)^2 - 2R\left(\frac{u_1}{\sigma_1}\right)\left(\frac{u_2}{\sigma_2}\right) + \left(\frac{u_2}{\sigma^2}\right)^2\right]\right\},$$

où, en notant que $\overline{u_1(t)} = \overline{u_2(t+h)} = 0$, nous avons $\sigma_1^2 = \overline{u_1^2}$; $\sigma_2^2 = \overline{u_2^2}$, et où le coefficient de corrélation est

$$R(h) = \frac{\overline{u_1(t)\, u_2(t+h)}}{\sigma_1 \sigma_2}.$$

En supposant que la loi normale (2) est applicable, on trouve que les asymétries $S^{(n)}$ doivent être toutes égales à 0. Ceci est contraire aux résultats expérimentaux et n'est pas conforme aux idées théoriques sur la dynamique de la turbulence.

L'état présent de la théorie de la turbulence est tel qu'il paraît désirable d'étudier les écarts de la densité par rapport à la loi normale, car ces écarts,

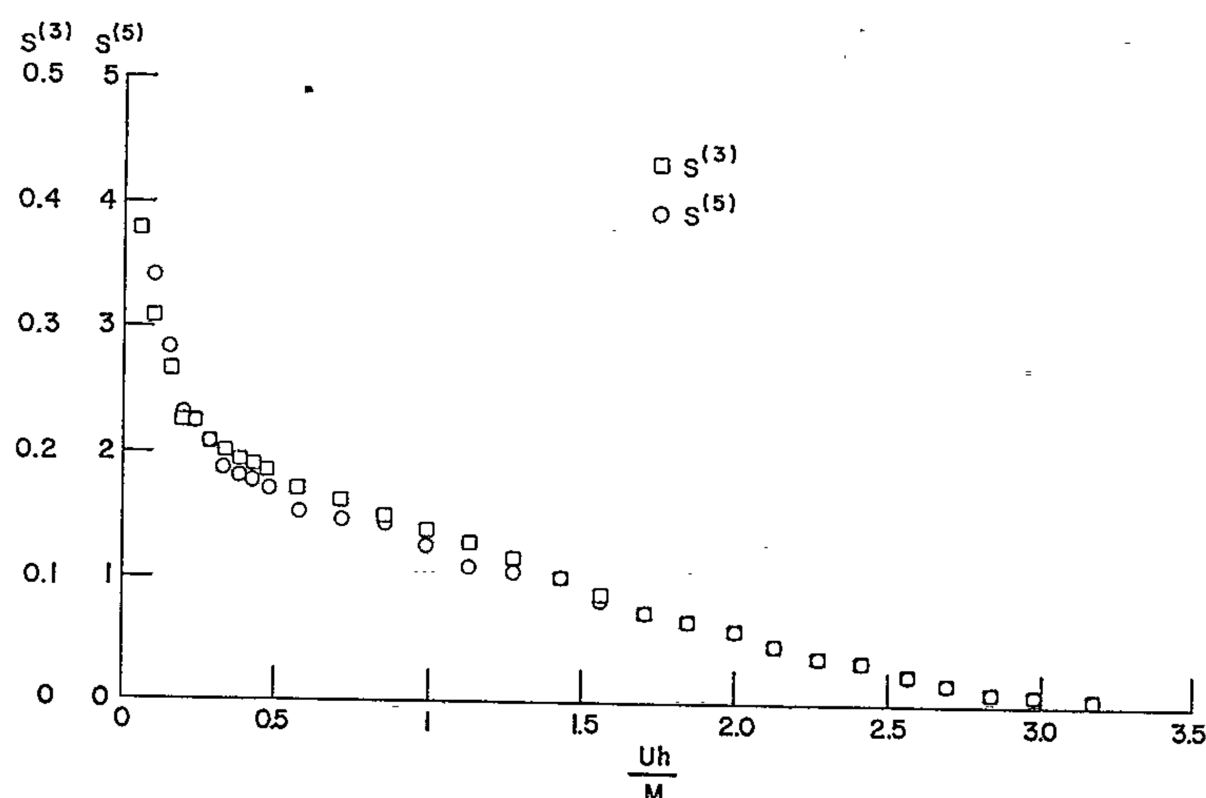


Fig. 1.

aussi petits qu'ils soient, paraissent représenter l'essence de la dynamique de la turbulence. En conséquence, nous rejetons l'hypothèse de la loi normale et nous allons retenir les valeurs mesurées de $S^{(n)}$. Suivant une suggestion de J. Kampé de Fériet, nous considérons que la densité est représentée par une série semblable à celle de Gram-Charlier en introduisant des polynomes d'Hermite de deux variables [4]. Ces polynomes sont définis par [5]

$$H_{j,k}(x, y) = (-1)^{j+k} \exp\left[\frac{1}{2}\Phi(x, y)\right] \frac{\partial^{j+k}}{\partial x^j \partial y^k}\left\{\exp\left[-\frac{1}{2}\Phi(x, y)\right]\right\},$$

avec la forme quadratique définie et positive $\Phi(x, y) = ax^2 + bxy + cy^2$ ($a > 0$; $c > 0$; $\Delta = ac - b^2 > 0$) et

$$G_{j,k}(x, y) = (-1)^{j+k} \exp\left[\frac{1}{2}\Psi(\xi, \eta)\right] \frac{\partial^{j+k}}{\partial \xi^j \partial \eta^k}\left\{\exp\left[-\frac{1}{2}\Psi(\xi, \eta)\right]\right\},$$

avec la forme adjointe de Φ :

$$\Psi(\xi, \eta) = \frac{c}{\Delta}\xi^2 - 2\frac{b}{\Delta}\xi\eta + \frac{a}{\Delta}\eta^2,$$

où $\xi = ax + by$, $\eta = bx + cy$, qui donne l'identité $\Psi(\xi, \eta) \equiv \Phi(x, y)$.

En utilisant ces polynomes on trouve (6) pour la densité :

$$P\left(\frac{u_1}{\sigma_1}, \frac{u_2}{\sigma_2}\right) = P_0\left(\frac{u_1}{\sigma_1}, \frac{u_2}{\sigma_2}\right)\sum^{j+k} A_{j,k} H_{j,k}\left(\frac{u_1}{\sigma_1}, \frac{u_2}{\sigma_2}\right), \tag{3}$$

où

$$A_{j,k} = \frac{1}{j!\,k!}\overline{G_{j,k}\left(\frac{u_1}{\sigma_1}, \frac{u_2}{\sigma_2}\right)}$$

et $a = c\,(1 - R^2)^{-1}$, $b = R\,(1 - R^2)^{-1}$.

Admettant que la série $\sum A_{j,k} H_{j,k}$ est limitée aux termes $j + k \leqq 4$, on obtient $A_{j+k} = 0$ pour $j + k > 4$. Cette dernière condition donne comme résultat la relation

$$S^{(5)} = 10\,S^{(3)} \tag{4}$$

ou

$$\frac{S^{(5)}}{S^{(3)}} = \frac{\overline{(u_2 - u_1)^5}}{\overline{(u_2 - u_1)^3}\,.\,\overline{(u_2 - u_1)^2}} = 10. \tag{5}$$

Une comparaison directe entre les résultats expérimentaux et l'équation (5) est présentée sur la figure 2.

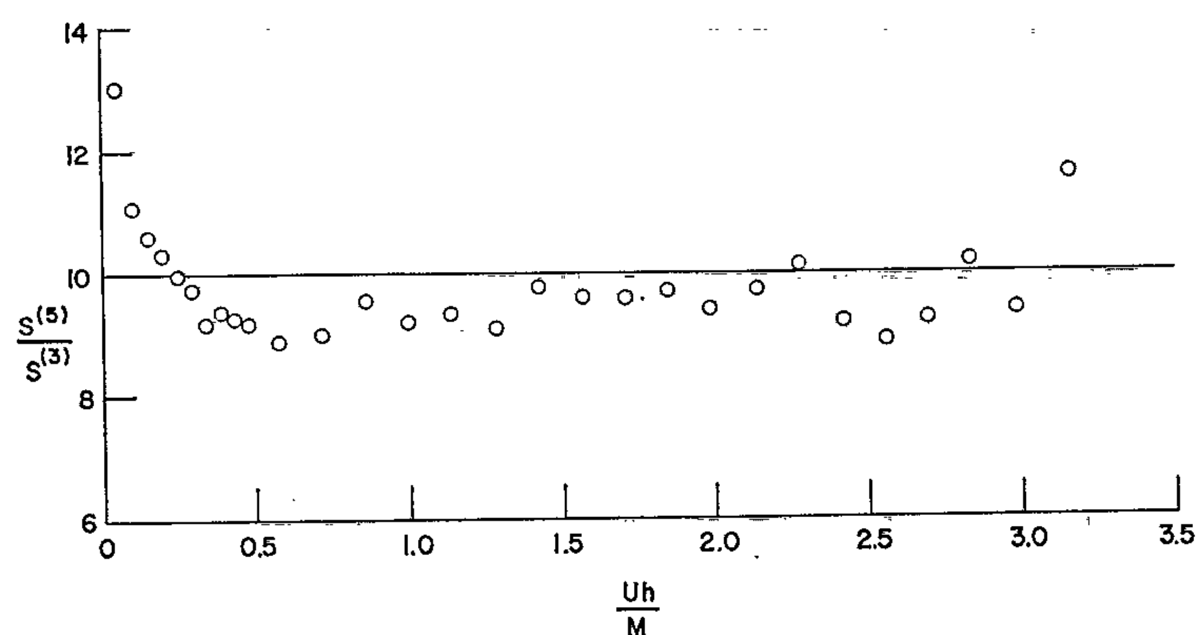


Fig. 2.

Il faut noter qu'en appliquant l'équation (3) au lieu de la loi normale (2) on n'exige plus que les asymétries $S^{(n)}$ soient égales à 0. Pourtant la limitation du nombre de termes dans l'équation (3) à $j + k \leqq 4$ va produire des valeurs négatives pour une partie de la fonction P et, par suite, il en résulte quelques limitations à l'application de cette équation. Néanmoins la densité (3) est beaucoup plus appropriée que la loi normale et elle mérite d'être étudiée plus complètement. Il peut devenir nécessaire d'ajouter à l'expression qui représente P des termes d'ordre supérieur. Des mesures expérimentales de *l'hyper-asymétrie* $S^{(7)}$ seront étudiées et vont être comparées au résultat théorique :

$$S^{(7)} = 21\,S^{(5)} - 105\,S^{(3)} \tag{6}$$

qui correspond au cas où la densité (3) contient les termes $j+k \leqq 6$ dans la série $\sum A_{j,k} H_{j,k}$.

(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) Ces mesures ont été faites dans la soufflerie de 1,37 m du National Bureau of Standards.

(2) F. N. Frenkiel et P. S. Klebanoff (à paraître).

(3) R. W. Stewart, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 47, 1951, p. 146.

(4) La série de Gram-Charlier a deux variables que nous utilisons n'est pas la généralisation usuelle procédant selon le produit de deux polynomes d'Hermite d'une variable. En utilisant les polynomes à deux variables, elle tient compte du coefficient de corrélation R même quand elle se réduit à la loi normale.

(5) P. Appell et J. Kampé de Fériet, *Fonctions hypergéométriques et hypersphériques. Polynomes d'Hermite*, Gauthier-Villars, Paris, 1926.

(6) J. Kampé de Fériet, *David Taylor Model Basin Report* (à paraître).

(*Applied Mathematics Laboratory, David Taylor Model Basin, Washington, D. C.* et *National Bureau of Standards, Washington, D. C.*)

DYNAMIQUE DES FLUIDES. — *Sur le problème de Couette linéarisé en théorie cinétique des gaz.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Guiraud**, présentée par M. Maurice Roy.

Une formulation variationnelle est établie et utilisée pour obtenir un résultat d'unicité.

1. Les deux plaques entre lesquelles prend place l'écoulement sont supposées être en $x = 0$ et $x = 1$, respectivement. Le vecteur vitesse d'une molécule est noté $C_0\xi$ où $C_0 = \sqrt{\mathcal{R}T_0}$ est une vitesse de référence, choisie de manière que la fonction de distribution se présente sous la forme

$$F = \rho_0 C_0^{-3}\,\omega(1+f), \qquad \text{avec} \quad \omega = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{|\xi|^2}{2}\right),$$

et l'on suppose f très petit, selon une certaine norme, en comparaison de l'unité. Les composantes du vecteur ξ sont appelées ξ, η, ζ, et l'on désigne par f^+ la restriction de f à $\xi \geq 0$, prolongée par zéro pour $\xi < 0$, avec une convention analogue pour la notation f^-.

Les températures et vitesses des plaques $x = 0$ et $x = 1$ sont notées

$$\mathcal{R}^{-1}C_0^2(1+2c_1), \quad C_0 u_1, \quad \mathcal{R}^{-1}C_0^2(1+2c_2), \quad C_0 u_2,$$

et il est supposé que c_1, u_1, c_2, u_2 sont très petits en comparaison de l'unité. Finalement il est fait l'hypothèse que les molécules du gaz manoatomique considéré subissent une réflexion diffuse sur chaque paroi.

2. La formulation mathématique du problème de Couette linéarisé, envisagée ici, conduit à rechercher une fonction $f(x; \xi, \eta, \zeta)$ vérifiant l'équation

$$\xi\frac{\partial f}{\partial x} + \mathcal{L}f = 0, \tag{1}$$

où $\mathcal{L}$ est un opérateur linéaire, indépendant de x, et telle que soient satisfaites les conditions aux limites

$$\left\{\begin{aligned} x = 0:\quad & f_1^+ = u_1\eta + c_1(\xi^2+\eta^2+\zeta^2-4) - \sqrt{2\pi}\iiint_{\xi<0} \xi\omega f_1^-\,d\xi\,d\eta\,d\zeta, \\ x = 1:\quad & f_2^- = u_2\eta + c_2(\xi^2+\eta^2+\zeta^2-4) + \sqrt{2\pi}\iiint_{\xi>0} \xi\omega f_2^+\,d\xi\,d\eta\,d\zeta. \end{aligned}\right. \tag{2}$$

3. Les notations de produits scalaires suivantes sont introduites :

$$(f, g) = \iiint fg\omega\,d\xi\,d\eta\,d\zeta, \qquad [f, g] = \int_0^1 (f, g)\,dx \tag{3}$$

et l'on forme, f étant solution de (1) et g arbitraire,

$$0 = \left[\xi\frac{\partial f}{\partial x} + \mathcal{L}f, g\right] = [\mathcal{L}f, g] - \left[\xi f, \frac{\partial g}{\partial x}\right] + (\xi f_2, g_2) - (\xi f_1, g_1). \tag{4}$$

Si les conditions aux limites sont écrites sous la forme

$$(5)\qquad \begin{cases} f_1^+ = P_1^+ - \sqrt{2\pi}\,(\xi, f_1^-), \\ f_2^- = P_2^- + \sqrt{2\pi}\,(\xi, f_2^+), \end{cases}$$

il est facile de les inclure dans (4). Dans ce but, il est avantageux d'introduire une notation condensée pour la forme bilinéaire suivante :

$$(6)\qquad \mathcal{O}[f, g] = [\mathcal{L}f, g] - \left[\xi f, \frac{\partial g}{\partial x}\right] + (\xi f_2^+, g_2^+) + \sqrt{2\pi}\,(\xi, f_2^+)\,(\xi, g_2^-) - (\xi f_1^-, g_1^-) + \sqrt{2\pi}\,(\xi, f_1^-)\,(\xi, g_2^+),$$

moyennant quoi, (4) s'écrit simplement :

$$(7)\qquad \mathcal{O}[f, g] = (\xi P_1^+, g_1^+) - (\xi P_2^-, g_2^-).$$

Si f est solution du problème de Couette linéarisé, alors (7) a lieu pour toute fonction g continue en x, ξ, η, ζ et continuement dérivable en x. Réciproquement, si (7) a lieu pour toute fonction g de cette nature et si f est continu en x, ξ, η, ζ et continuement dérivable en x, alors il vient

$$(8)\qquad \int_0^1 dx \iiint \left(\xi\frac{\partial f}{\partial x} + \mathcal{L}f\right) g\, d\xi\, d\eta\, d\zeta + \iiint_{\xi<0} \xi\left(P_2^- + \sqrt{2\pi}\,(\xi, f_2^+) - f_2^-\right) d\xi\, d\eta\, d\zeta - \iiint_{\xi>0} \xi\left(P_1^+ - \sqrt{2\pi}\,(\xi, f_1^-) - f_1^+\right) d\xi\, d\eta\, d\zeta = 0,$$

d'où il résulte que f est solution du problème de Couette.

4. La forme bilinéaire $\mathcal{O}[f, g]$ induit une forme quadratique $\mathcal{O}[h, h]$ dont il est possible d'obtenir une écriture condensée et suggestive en procédant comme suit. L'expression

$$(9)\qquad d\mu = \sqrt{2\pi}\,\xi\omega\, d\xi\, d\eta\, d\zeta,$$

définit une mesure *qu'on se borne à considérer dans le demi-espace des vitesses* $\xi > 0$ et qui est alors positive. Il se vérifie qu'on a $\iiint d\mu = 1$. Si h^- est une fonction définie dans $\xi \leq 0$ il est commode de lui faire correspondre une fonction définie dans $\xi \geq 0$ en posant

$$(10)\qquad \tilde{h}^-(\xi, \eta, \zeta) = h^-(-\xi, \eta, \zeta).$$

Si h est une fonction qui vérifie la relation

$$(11)\qquad \iiint \xi h\, d\xi\, d\eta\, d\zeta = 0,$$

dont la signification physique est évidente, il est avantageux de lui associer la forme quadratique

$$(12)\qquad \mathfrak{M}(h, h) = \frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \iiint \left(h^+ - \iiint h^+ d\mu\right)^2 d\mu + \frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \iiint \left(\tilde{h}^- - \iiint \tilde{h}^- d\mu\right)^2 d\mu$$

et il se vérifie que, pour les fonctions h satisfaisant à (11), la forme quadratique $\mathcal{D}[h, h]$ s'écrit

$$\mathcal{D}[h, h] = [\mathcal{L}h, h] + \mathcal{M}(h_1, h_1) + \mathcal{M}(h_2, h_2). \tag{13}$$

5. La forme $\mathcal{M}(h, h)$ est évidemment non négative et il en est de même de $[\mathcal{L}h, h]$ comme cela résulte du célèbre théorème H et des propriétés de l'opérateur $\mathcal{L}$ inventoriées par Grad [1]. La forme $\mathcal{D}[h, h]$ est donc positive mais non définie. Le noyau de $\mathcal{D}[h, h]$ est formé par les polynomes du second degré en ξ, η, ζ dont les coefficients dépendent de x et qui prennent des valeurs constantes en $x = 0$ et $x = 1$.

Le caractère non défini de $\mathcal{D}[h, h]$ complique la recherche des solutions faibles définies, naturellement, par (7). En revanche, il est facile de démontrer l'unicité, à une constante près, de la solution régulière supposée exister. En effet, si f' et f'' sont deux solutions distinctes, leur différence $h = f'' - f'$ vérifie

$$\mathcal{D}[h, g] = 0, \qquad \mathcal{D}[h, h] = 0. \tag{14}$$

Comme h satisfait à (11), la seconde condition (14) montre que h est un polynome du second degré en ξ, η, ζ, dont les coefficients sont fonctions continuement différentiables de x, qui s'identifie à une constante pour $x = 0$ et pour $x = 1$; $\mathcal{L}h$ est donc nul et la première équation (14), compte tenu de (6), montre que h ne dépend pas de x et doit donc être égal à une constante. La solution du problème de Couette, si elle existe, est donc unique dès qu'on a fixé le niveau moyen de densité.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) H. GRAD, *Asymptotic theory of the Boltzmann equation II* dans *Rarefied gas dynamics*, vol. 1, p. 26, édité par Laurmann Academic Press, 1963.

(O.N.E.R.A., 25, avenue du Général Leclerc, Châtillon-sous-Bagneux, Seine.)

HYDRAULIQUE. — *Modelé des fonds dans les courants rectilignes uniformes sur lits de granulats.* Note (*) de M. **Jean Larras**, transmise par M. Léopold Escande.

Emploi du nombre de Froude et du nombre de Reynolds de l'écoulement pour représenter les conditions d'existence (ou de non existence) des rides, des dunes, des formes de transition et des antidunes, pour une hauteur d'eau relative donnée.

1. Les courants rectilignes uniformes peuvent entraîner la formation de rides, de dunes, de formes de transition ou d'antidunes, suivant les circonstances, sur les lits de granulats.

Les hydrauliciens ont cherché à représenter les conditions d'existence (ou de non existence) de ces différents modelés par les différentes plages d'un diagramme ou d'une série de diagrammes expérimentaux. Mais les diagrammes actuellement connus font état d'une pente de ligne d'énergie ou d'une vitesse étoilée qu'on ne peut pas toujours connaître avant d'utiliser ces diagrammes, et certaines plages se recouvrent partiellement sans qu'on puisse l'attribuer toujours à la seule imprécision des mesures.

La présente Note a pour objet d'indiquer un nouveau type de diagramme qui échappe à ces difficultés grâce à l'emploi des trois rapports absolument classiques suivants :

Nombre de Froude : $U/\sqrt{gD}$;
Nombre de Reynolds : UD/ν;
Hauteur d'eau relative : D/d

(en désignant la vitesse moyenne de l'écoulement par U, la hauteur moyenne du liquide par D, le diamètre médian des granulats par d, la viscosité cinématique du liquide par ν, et l'accélération de la pesanteur par g).

2. La hauteur d'eau relative D/d n'intervient à vrai dire pratiquement pas lorsqu'elle vaut plus de 150, pour des fonds *non plats* de sable siliceux qui ont *déjà* commencé à bouger, et le modelé des fonds ne dépend plus alors que des caractéristiques de l'écoulement à l'exclusion de celles des matériaux du fond.

C'est ce qu'on peut constater sur la figure jointe, où nous avons rassemblé les résultats des 388 essais de l'U. S. Geological Survey qui correspondent à des valeurs de D/d supérieures à 150 [1] dans la gamme de variations suivante :

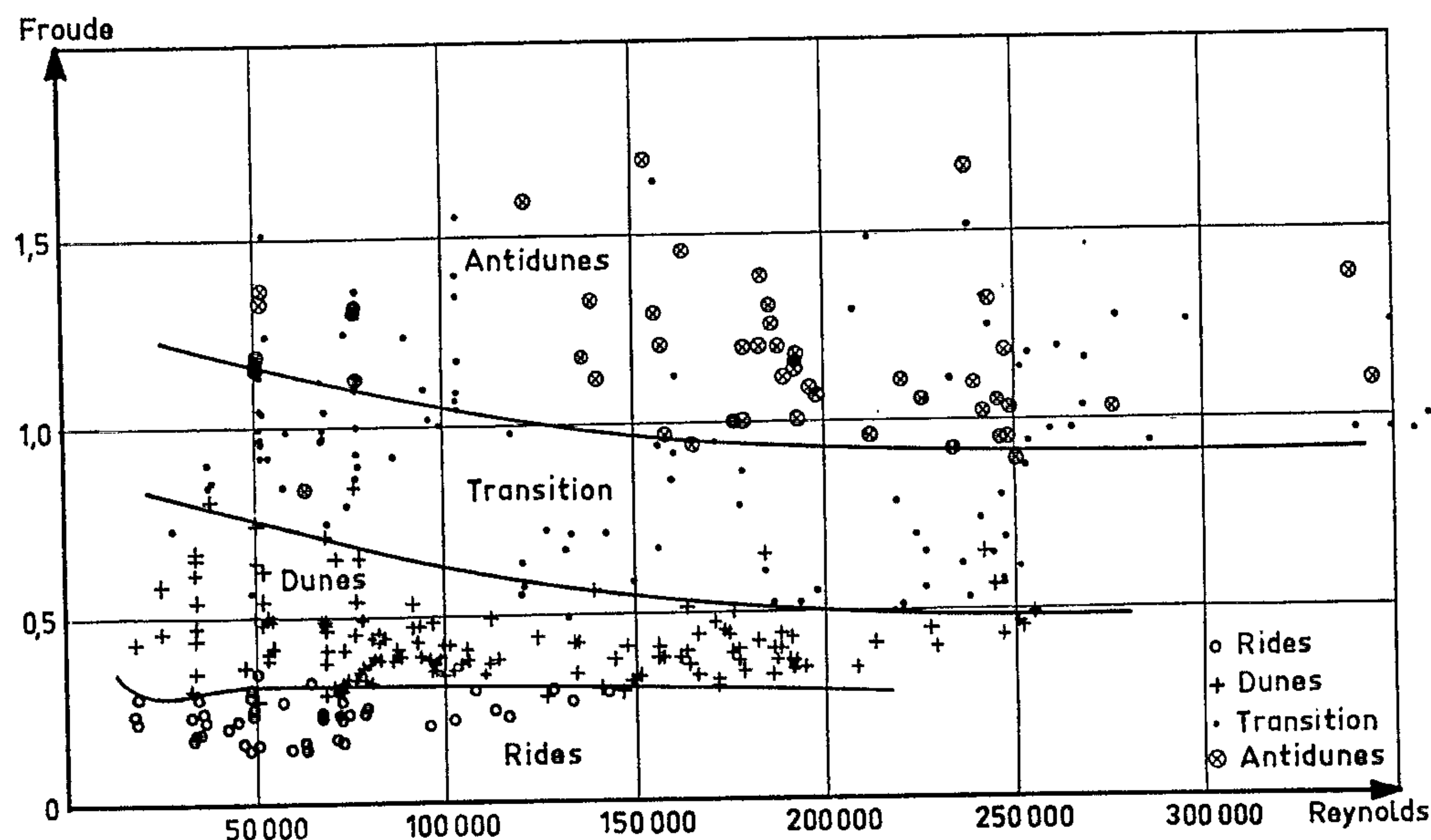
U	0,20 à 1,91 m/s
D	0,05 à 0,41 m
d	0,19 à 0,93 mm
Froude	0,10 à 1,70
Reynolds	15 600 à 410 800
$\frac{D}{d}$	150 à 1 750

Observation faite que le caractère relativement imprécis de ce qu'on appelle les « formes de transition » ne permet pas de les séparer toujours très nettement des antidunes.

Observation faite également qu'il semble devoir suffire de multiplier le diamètre médian d par $\sqrt[3]{\varpi'/1{,}65}$ pour pouvoir utiliser le même diagramme dans le cas des granulats de densité ϖ. (au lieu de 2,65 — 1) par rapport au liquide.

3. La figure jointe ne vaut, nous l'avons dit, que pour des hauteurs d'eau relatives supérieures à 150.

Il semble, d'après d'autres essais moins nombreux de l'U. S. Geological Survey, que la zone d'existence des dunes s'élargisse vers des valeurs plus



élevées du nombre de Froude, pour un même nombre de Reynolds, quand D/d diminue.

C'est l'impression qui se dégage également des recherches — moins étendues — d'autres auteurs, dans le domaine — plus spécialement étudié — des rides et des dunes pour des nombres de Reynolds de quelques dizaines de mille seulement.

4. La figure jointe ne vaut, enfin, que pour les fonds *non plats* qui ont *déjà* commencé à bouger.

La mise en mouvement des matériaux du fond dépend, en effet, des dimensions et de la forme des grains, alors que le modelé des fonds n'en dépend pratiquement pas dans les conditions de la figure ci-dessus. Et ceci

pourrait bien expliquer les divergences actuelles sur le recouvrement (ou le non recouvrement) des plages qui caractérisent les fonds plats et les rides dans les diagrammes déjà publiés sur le vu d'essais d'étendue limitée.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) G. K. Gilbert et E. C. Murphy, *U. S. Geological Survey*, Professional Paper No. 86, Washington, 1914.

D. B. Simons et E. V. Richardson, *U. S. Geological Survey*, Paper CER 61 EVR 31, Colorado State University, mai 1961.

Les dunes couvertes de rides sont comptées ici comme dunes.

(28, *boulevard d'Argenson, Neuilly-sur-Seine, Seine.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Sur l'intensité et la polarisation des raies interdites de l'ion* Fe XIII *dans la Couronne solaire.* Note (*) de M. **Jean-Claude Perche**, présentée par M. André Lallemand.

On calcule les intensités I et les taux de polarisation p des raies interdites, λλ 10 747-10 798-3 388 Å, de l'ion Fe XIII en présence d'un champ magnétique radial. Les résultats sont les suivants : 1° p (10 747) augmente régulièrement avec la distance au centre du disque r, et atteint déjà une valeur de 0,6 pour $r = 1{,}8\ R_{\odot}$; 2° p (10 798) est inférieur à 0,1 pour $r \leq 1{,}8\ R_{\odot}$; 3° p (3 388) ne dépasse pas 0,03; 4° l'anisotropie du champ de rayonnement excitateur a une influence faible sur le rapport $\mathcal{R} = \mathrm{I}\,(10\,798)/\mathrm{I}\,(10\,747)$; les valeurs de densité électronique déduites antérieurement à partir de ce rapport, en négligeant cet effet, restent donc valables.

Plusieurs études relatives à l'ion Fe XIII dans la Couronne solaire ont été faites en supposant que les excitations et les désexcitations sont à la fois radiatives et collisionnelles et, avec l'hypothèse, pour les photo-

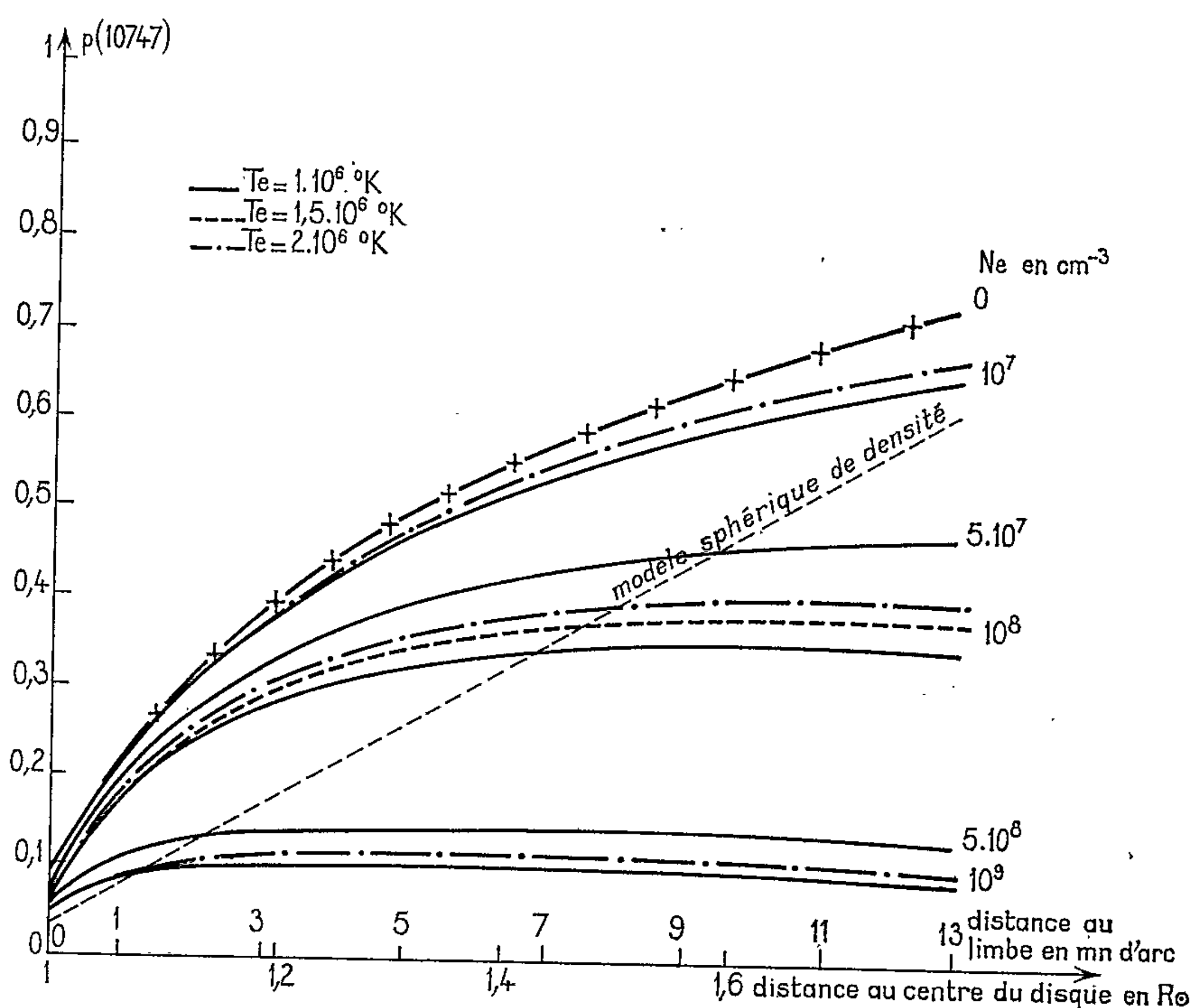


Fig. 1. — Taux de polarisation de la raie λ 10 747 Å en fonction de la distance au centre du disque avec N_e et T_e en paramètre.

excitations, d'un champ de rayonnement dilué et isotrope à la température de 6 000°K [(1), (2), (3)]. Elles ont montré que le rapport d'intensité des raies interdites λ 10 798 et λ 10 747 Å, dans les conditions coronales, variait beaucoup plus avec la densité électronique N_e qu'avec les autres paramètres (température électronique T_e, distance au centre du disque r).

Ces deux raies sont situées dans un intervalle spectral défavorable pour les récepteurs; cependant, elles ont pu être mesurées avec une précision suffisante pour déduire de leur rapport d'intensité $\mathcal{R}$, des valeurs de densité électronique effective [1].

Les travaux de P. Charvin [[4], [5], [6]] sur la polarisation des raies interdites de la Couronne solaire permettent d'obtenir, sans calculer les

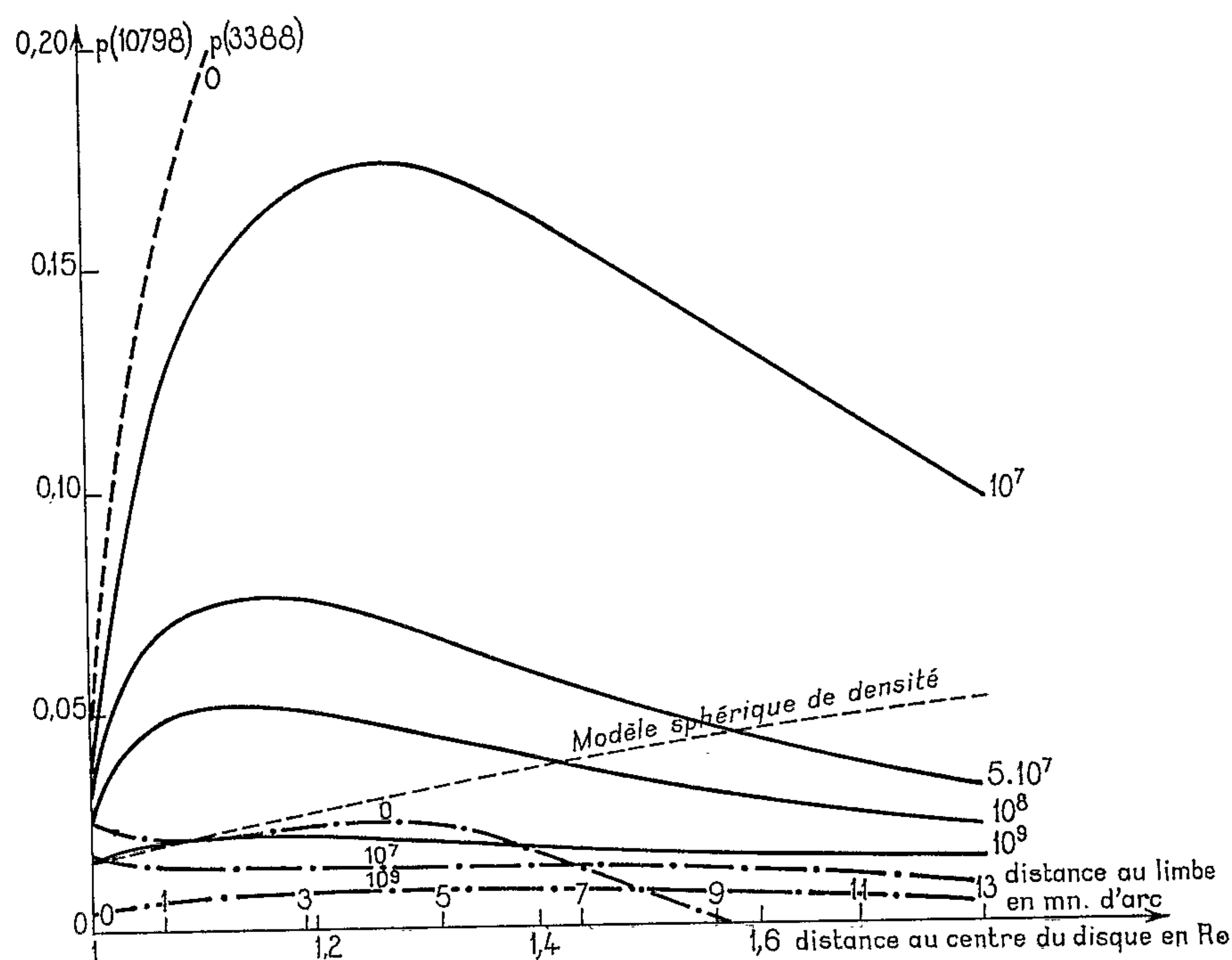


Fig. 2. — Taux de polarisation des raies à 10 798 et 3 388 Å en fonction de la distance au centre du disque avec N_e en paramètre et pour $T_e = 10^6$ °K.

——— - - - - - raie λ 10 798 Å;
—·—·—· raie λ 3 388 Å.

populations, la polarisation et l'intensité des raies d'émission coronales lorsqu'on peut réduire la configuration fondamentale des ions à deux niveaux. Dans le cas du Fe XIII (cinq niveaux dans la configuration fondamentale) il est nécessaire d'effectuer des calculs complets pour connaître les polarisations des trois raies λλ 10 747-10 798-3 388 Å. J'ai donc complété les calculs antérieurs [1] en faisant intervenir l'anisotropie du champ de rayonnement solaire et la décomposition des niveaux en sous-niveaux Zeeman.

Les équations de l'équilibre statistique sont écrites pour chacun des (2 J + 1) sous-niveaux des quatre premiers niveaux d'énergie du Fe XIII en tenant compte des processus suivants décrits dans [1] : excitations et

désexcitations par collisions, émissions spontanées, absorptions radiatives isotropes, absorptions radiatives anisotropes.

On ne tient pas compte des dépolarisations dues aux transitions induites par chocs entre les sous-niveaux Zeeman d'un même niveau d'énergie car H. Van Regemorter ([7]) a montré que dans les conditions coronales ce processus est négligeable.

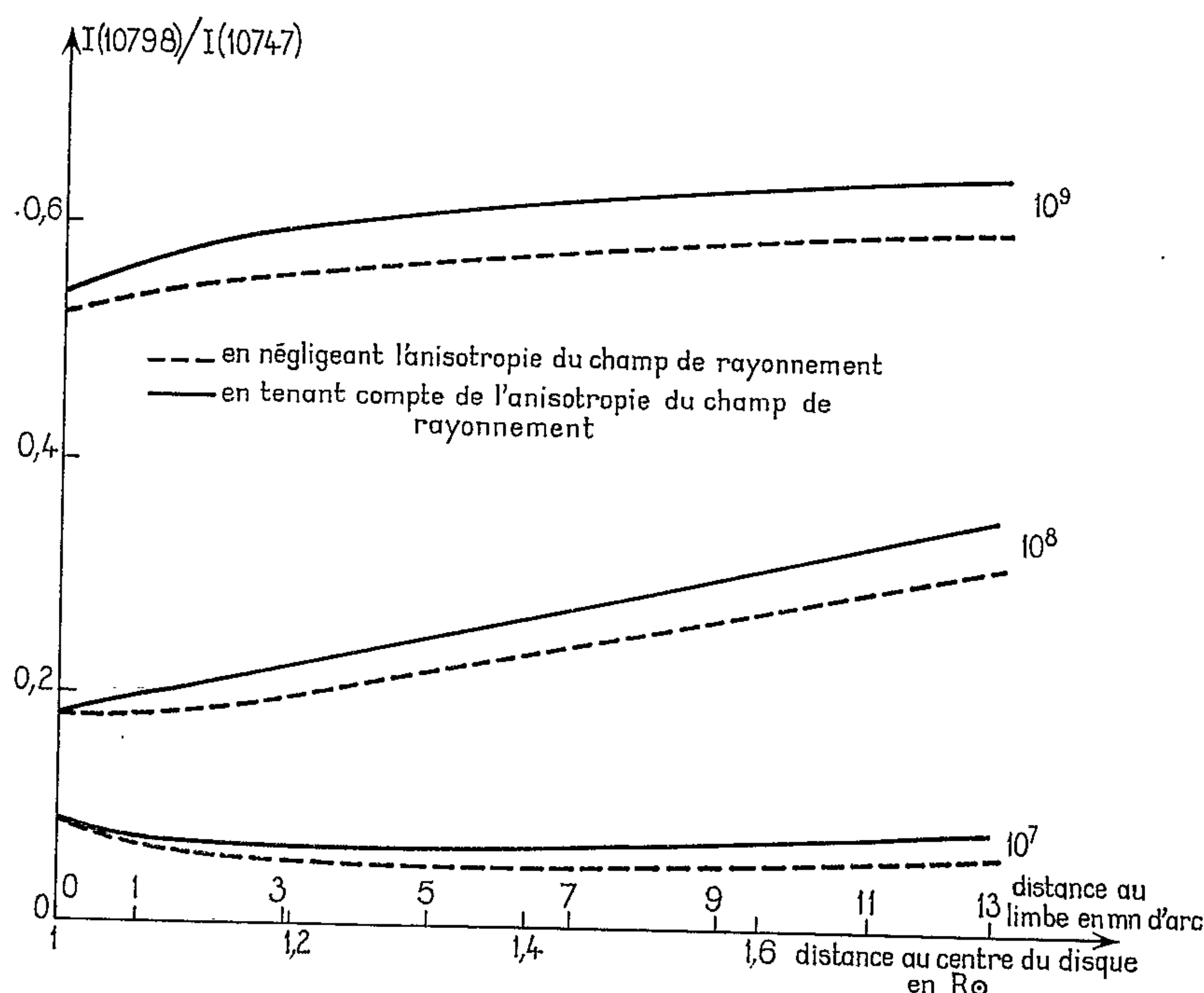


Fig. 3. — Rapport I (10 798)/I (10 747) en fonction de la distance au centre du disque avec N_e en paramètre, pour $T_e = 10^6$ °K.

Résultats. — Ils sont donnés pour un élément de volume à partir des formules données dans ([4]). Le taux de polarisation de λ 10 747 Å est représenté sur la figure 1 en fonction des paramètres r, N_e et T_e. Pour un modèle sphérique de densité électronique deux fois plus dense que le modèle de Van de Hulst ([8]), $p(10\,747)$ passe de 0,1 à 1 mn du limbe à $p(10\,747) = 0{,}6$ à 13 mn, ce qui semble en accord avec la valeur limite $p = 1$ trouvée par Charvin. L'influence de la température électronique n'est pas très grande; l'écart entre les courbes extrêmes, correspondant à $T_e = 1.10^6$ et 2.10^6 °K, est au maximum de 30 %. La mesure de $p(10\,747)$ semble possible avec les moyens actuels de détection car cette raie est suffisamment intense (environ 50.10^{-6} de la luminance solaire par angström) et sa polarisation, même près du limbe, reste relativement forte.

La figure 2 représente les taux de polarisation des raies λ 3 388 et λ 10 798; ceux-ci sont faibles pour les densités électroniques usuelles de la Couronne

solaire. Les variations de $p(3\,388)$ sont assez complexes et pour le cas théorique $N_e = 0$ la polarisation s'annule en changeant de signe. Les raies λλ 3 388-10 798 étant elles-mêmes peu intenses, il semble très difficile de mesurer leurs faibles polarisations.

La figure 3 permet la comparaison entre le rapport $\mathcal{R}$ obtenu en tenant compte de l'anisotropie du champ de rayonnement et les résultats obtenus en négligeant celle-ci ([1]). L'erreur introduite sur $\mathcal{R}$ est une sous-estimation ne dépassant pas 10 %; compte tenu de l'imprécision des données théoriques et de la précision obtenue sur $\mathcal{R}$, cet effet peut être négligé lorsqu'on veut déterminer, à partir de $\mathcal{R}$, la densité électronique de la Couronne près du bord solaire.

Discussion. — Les calculs ont été effectués en négligeant les niveaux d'énergie supérieurs de l'ion Fe XIII et en présence d'un champ magnétique radial. Les connaissances actuelles sur la position et les caractéristiques des niveaux élevés du Fe XIII sont encore très fragmentaires; on sait seulement que ces niveaux sont partiellement peuplés par collisions car plusieurs raies permises viennent d'être identifiées dans le spectre de l'ultraviolet de la très basse Couronne solaire ([9]). Ces niveaux qui peuplent par cascades radiatives les niveaux $^3P_0$, $^3P_1$ et $^3P_2$ doivent provoquer une dépolarisation mais celle-ci doit être faible dès qu'on s'éloigne du bord.

L'influence du champ magnétique a été discutée dans ([4]), en particulier pour la raie verte; pour certaines orientations du champ magnétique la polarisation peut s'annuler en changeant de signe. Pour l'ion Fe XIII des calculs en cours montrent déjà que la dépolarisation due à un champ magnétique non radial peut être grande.

Les valeurs de polarisation calculées ici sont donc maximales.

(*) Séance du 10 mai 1965.

([1]) J.-P. Dumont et J.-C. Perche, *Mémoires Soc. R. Sc. Liège*, 9, 1964, p. 186.
([2]) J. Firor et H. Zirin, *Ap. J.*, 135, 1962, p. 122.
([3]) V. G. Kurt, *Soviet Astron.*, 6, 1963, p. 620.
([4]) P. Charvin, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1155.
([5]) P. Charvin, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 733.
([6]) P. Charvin, *Thèse* (à paraître).
([7]) H. Van Regemorter, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1574.
([8]) H. C. Van de Hulst, *The Sun*, University of Chicago Press, 1954, p. 262.
([9]) H. Zirin, *Ap. J.*, 140, 1964, p. 1332.

(*Observatoire de Paris-Meudon, Section d'Astrophysique, place Janssen, Meudon, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la relation d'incertitude* $\delta n.\delta\varphi \geqq 2\pi$.
Note (*) de M. **Louis de Broglie**, Membre de l'Académie.

En utilisant ses idées sur la coexistence des ondes et des photons dans la structure des rayonnements, l'auteur propose une interprétation de la relation d'incertitude $\delta n.\delta\varphi \geqq 2\pi$ dont la véritable signification est restée jusqu'à présent assez mystérieuse.

La théorie de la seconde quantification et la théorie quantique des champs qui en dérive ont conduit à admettre la validité de la relation d'incertitude entre le nombre de photons portés par une onde électromagnétique et sa phase

$$\delta n.\delta\varphi \geqq 2\pi. \tag{1}$$

On a cherché à rattacher cette relation à la 4e relation d'incertitude de Heisenberg dont la véritable interprétation a été, elle aussi, assez discutée. Le raisonnement qu'on a proposé pour rattacher cette 4e relation d'incertitude

$$\delta W.\delta t \geqq h \tag{2}$$

à la relation (1) est le suivant. Soit un train d'ondes de fréquence ν transportant n photons. Si l'incertitude sur n est δn, l'incertitude sur l'énergie est $\delta W = \delta n.h\nu$. D'autre part, on peut écrire $\delta\varphi = 2\pi\nu\,\delta t$, où δt est considéré comme une incertitude sur le temps. On alors $\delta n.\delta\varphi = (2\pi/h)\,\delta W.\delta t$ et de (2), on déduit (1).

Cette démonstration ne me paraît plus aujourd'hui satisfaisante. D'abord la 4e relation d'incertitude (2) se déduit de la relation *non quantique* $\delta\nu.\delta t \geqq 1$ qui est classique en théorie des ondes et c'est en multipliant cette inégalité par h qu'on obtient (2). Or, on n'a pas le droit de poser $\delta W = \delta n.h\nu$ et d'introduire ce δW dans (2) puisque l'incertitude δW de (2) provient en réalité de la largeur spectrale $\delta\nu$ et non d'une incertitude sur le nombre de photons (sans intervention de la largeur spectrale). D'autre part, dans la relation $\delta\nu.\delta t \geqq 1$ dont dérive (2), δt n'est pas une incertitude sur la coordonnée temps, c'est la durée du passage du train d'ondes en un point de l'espace ou, si l'on préfère, c'est la durée τ de l'émission du train d'ondes par la source. Il me semble donc que la démonstration rappelée ci-dessus repose sur des confusions.

Pour trouver la véritable signification de la relation (1), il me semble qu'on doit partir de l'idée suivante : dans toutes les relations d'incertitude de la théorie quantique portant sur un produit de la forme $\delta a.\delta b$, les incertitudes sont des incertitudes sur le résultat d'une mesure de la grandeur correspondante, les deux grandeurs a et b n'étant pas simultanément mesurables avec précision dans un même processus de mesure.

Nous pouvons appliquer cette idée à la relation (1) car n et φ ne sont pas simultanément mesurables. En effet, pour mesurer n, il faudrait pouvoir faire produire par les n photons portés par l'onde des effets photoélectriques séparés et dénombrables. Au contraire, pour enregistrer la phase, nous devons faire *coopérer* les photons du train d'ondes à la production d'une oscillation dans un système du genre circuit oscillant, cavité résonnante, etc., comme je l'ai expliqué dans une Note antérieure [1]; or cette opération n'est pas compatible avec un dénombrement des photons. Les conditions sont donc remplies pour qu'il existe une relation d'incertitude entre n et φ.

Pour préciser notre point de vue, nous allons chercher à imaginer un procédé de mesure tel que les incertitudes δn et $\delta\varphi$ puissent avoir toutes les deux une valeur finie. Soit un train d'ondes portant un nombre *inconnu* n de photons et ayant une largeur spectrale $\delta\nu$ reliée à la durée d'émission τ par la relation classique

$$\delta\nu.\tau \simeq 1. \tag{3}$$

Si nous voulons chercher à déterminer à la fois, avec la plus grande précision possible, le nombre de photons et la phase de l'onde, nous devons faire traverser par le train d'ondes un dispositif où se produisent des effets photoniques de nature quantique et, en principe, dénombrables, puis la faire arriver sur un système capable d'osciller en enregistrant la phase.

Si alors, dans le dispositif de comptage des photons par effet photoélectrique, nous observons m effets, il arrivera seulement $\delta n = n - m$ photons sur le système oscillant, δn étant inconnu puisque n est inconnu. Si les δn photons en question agissent sur le circuit oscillant par impulsions successives rythmées sur la phase de l'onde, ainsi que je l'ai expliqué dans la Note citée plus haut [1], il est raisonnable d'admettre que le système oscillant ne pourra se mettre à osciller régulièrement que s'il reçoit au moins une impulsion par période. Cela nous conduit à écrire $\delta n.(T/\tau) \geq 1$ ou, d'après (3),

$$\delta n \geq \frac{\nu}{\delta\nu}. \tag{4}$$

Mais il nous faut maintenant définir ce que nous appelons l'incertitude $\delta\varphi$. Nous proposons de le faire de la façon suivante. Si l'onde était strictement monochromatique, la variation de sa phase pendant une période $T = 1/\nu$ serait égale à 2π, ce qui revient à dire qu'elle ne varierait pas puisqu'elle n'est définie qu'à 2π près. Mais, en réalité, le train d'ondes a toujours une largeur spectrale $\delta\nu$ et la variation de la phase pour la fréquence $\nu + \delta\nu$ pendant le temps T sera (à 2π près)

$$\delta\varphi = 2\pi\,\delta\nu\,T = 2\pi\frac{\delta\nu}{\nu}. \tag{5}$$

Si nous admettons que le $\delta\varphi$ défini par (5) peut être considéré comme l'incertitude sur la valeur de la phase, la comparaison des formules (4) et (5) nous fournit immédiatement la relation (1) qui correspond bien ainsi à une expérience où l'on a cherché à déterminer à la fois, mais nécessairement avec une certaine imprécision, le nombre n des photons portés par le train d'ondes et la valeur de sa phase.

Le raisonnement qui vient d'être exposé nous a permis de retrouver la relation (1) sans avoir aucunement recours à la 4e relation d'incertitude de Heisenberg. La relation (1) nous apparaît ici comme résultant uniquement de l'hypothèse que le système oscillant subit des impulsions discontinues dues aux arrivées successives des photons portés par le train d'ondes, photons qui sont incorporés dans ce train d'ondes et ont une vibration interne rythmée par la vibration de l'onde. Notre démonstration de la relation (1) se trouve ainsi découler des idées générales auxquelles nous a amené notre conception de la coexistence des photons et des ondes dans les radiations.

Nous devons ajouter l'importante remarque suivante relative à la définition (5) que nous avons adoptée pour $\delta\varphi$: la grandeur $\delta\varphi$ ne doit pas être définie à l'aide de la phase d'une onde plane monochromatique, cas idéal qui n'est jamais physiquement réalisé, mais en considérant un train d'ondes de longueur finie ayant une largeur spectrale $\delta\nu$. La grandeur $\delta\varphi$ définie par (5) mesure donc en quelque sorte « le défaut de monochromaticité » du train d'ondes et ce serait là son véritable sens. En d'autres termes, la véritable signification du $\delta\varphi$ de la relation (1) ne devrait pas être cherchée dans l'existence d'une incertitude sur la phase d'une onde plane monochromatique, mais dans le fait qu'on a toujours affaire à un train d'ondes ayant une largeur spectrale $\delta\nu$ non nulle.

A ce point de vue, il est intéressant de mettre la définition (5) en relation avec le fait suivant : en employant le langage des radioélectriciens, on peut dire que, pour enregistrer exactement la composition spectrale de l'onde incidente, le système oscillant utilisé doit avoir une « qualité » Q telle que sa « bande passante » $\Delta\nu$ donnée par la relation $\Delta\nu/\nu = \alpha/Q$ (où α est un coefficient de l'ordre de l'unité) soit au moins égale à la largeur spectrale $\delta\nu$ de l'onde.

(*) Séance du 31 mai 1965.
(1) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6345.

(*Académie des Sciences*, 23, *quai de Conti*, *Paris*, 7e.)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Théorie intrinsèque des spineurs. Caractérisation des vecteurs et des p-vecteurs de l'espace de Minkowski comme produits tensoriels de spineurs à deux et à quatre composantes.* Note (*) de M. **Paul Cavaillès**, présentée par M. André Lichnerowicz.

On utilise les définitions intrinsèques des formes hermitiennes et des conjugaisons de charge sur les espaces de spineurs [*cf.* (1) et (2)] en leur appliquant un résultat de (3). On caractérise ainsi intrinsèquement les vecteurs de l'espace de Minkowski comme produits tensoriels symétrisés de spineurs à deux composantes; et les p-vecteurs comme certains produits tensoriels symétrisés ou antisymétrisés de spineurs à quatre composantes.

1. *Caractérisation des vecteurs de l'espace de Minkowski comme produits tensoriels symétrisés de spineurs à deux composantes.* — Utilisant les notations, définitions et propriétés introduites en (2), nous nous proposons de caractériser ici le sous-espace : $\dot{M}^4_\eta = \chi^- \circ \theta_\eta(M^4)$ dans $C(C^2) = \dot{M}^4_\eta + i.M^4_\eta$. Pour cela, nous appliquerons le résultat [(3), III, 3.1] qui, dans le cas de S_2 et de $C(C^2)$, s'énonce :

Soit $s,\ t \in S_2$; et $s' \in C(N^\times)$ défini par $s = s'.n$; alors l'application $s \otimes t \to s'.\beta(t)$ est une bijection de $S_2 \otimes S_2$ sur $C(C^2)$.

Soit $m \in M^4$; $\dot{m} = \chi^- \circ \theta_\eta(m) \in C(C^2)$; $\{a_\mu\}_{1 \leq \mu \leq 4}$ une base quelconque de M^4 (sur les réels); $\{\dot{a}_\mu\}$ son image par $\chi^- \circ \theta_\eta$ [qui est une base, sur les complexes de $C(C^2)$]. Alors on a les résultats suivants :

1° Les vecteurs isotropes de $\dot{M}^4_\eta$ sont les expressions

$$\dot{m} = \varepsilon . s' . \tilde{s}, \qquad \text{où} \quad \varepsilon = \pm$$

dont les coordonnées covariantes sont

$$x_\mu = \varepsilon \frac{1}{2} \langle \tilde{s},\ e_1 e_2 . \dot{a}^\vee_\mu . e_2 e_1 . s \rangle;$$

2° Les vecteurs du genre temps de $\dot{M}^4_\eta$ sont les expressions

$$\dot{m} = \varepsilon \frac{1}{2} (s' . \tilde{s} + t' . \tilde{t})$$

dont les coordonnées covariantes sont

$$x_\mu = \varepsilon \frac{1}{4} \left[\langle \tilde{s},\ e_1 e_2 . \dot{a}^\vee_\mu . e_2 e_1 . s \rangle + \langle \tilde{t},\ e_1 e_2 . \dot{a}^\vee_\mu . e_2 e_1 . t \rangle \right];$$

3° Les vecteurs du genre espace sont les expressions

$$\dot{m} = \frac{1}{2} (s' . \tilde{s} - t' . \tilde{t});$$

les expressions suivantes donnent aussi ces vecteurs :

$$\dot{m} = \frac{1}{2} (t' . \tilde{s} + s' . \tilde{t})$$

dont les coordonnées sont

$$x_\mu = \frac{1}{4}[\langle \tilde{s}, e_1 e_2 . i\gamma^{\times}_{\mu} . e_2 e_1 . t \rangle + \langle \tilde{t}, e_1 e_2 . i\gamma^{\times}_{\mu} . e_2 e_1 . s \rangle];$$

4° La norme des vecteurs figurant en 2° et 3° est :

$$\langle \dot{m}, \dot{m} \rangle = \pm \frac{1}{4} |\langle s^*, t \rangle|^2,$$

où le signe est choisi suivant le genre du vecteur;

5° Soit $\mathfrak{U}_2$ le groupe formé par les éléments de $C(C^2)$ de déterminant $+1$; soit ζ la bijection

$$s \otimes \tilde{t} \to \zeta(s \otimes \tilde{t}) = s'.\tilde{t}$$

de $S_2 \otimes \tilde{S}_2$ sur $C(C^2)$ et $\rho \otimes \tilde{\rho}$ la représentation suivante de $\mathfrak{U}_2$

$$(\rho \otimes \tilde{\rho})(f).(s \otimes \tilde{t}) = (\rho(f).s) \otimes (\rho(f).t)^{\sim} = f.s \otimes (f.t)^{\sim}, \quad \text{où } f \in \mathfrak{U}_2$$

Ainsi ζ qui identifie à $\dot{M}^4_\eta$ l'espace des produits tensoriels symétrisés de spineurs (propriétés 1, 2, 3 supra) peut être utilisé pour transporter la représentation $\rho \otimes \tilde{\rho}$ de $\mathfrak{U}_2$: on obtient la représentation φ^{χ}_{η} de $G^{0+}(M^4)$; en effet, on a

$$\zeta \circ \rho \otimes \tilde{\rho}(l_\eta).(T) = \varphi^{\chi}_{\eta}(l).\zeta(T),$$

où $l_\eta = \chi^+ \circ \theta_\eta(l)$; T désignant un produit tensoriel symétrisé de deux spineurs; avec $l \in G^{0+}(M^4)$; $\varphi(l) \in \mathcal{L}^{\uparrow}_{+}$;

6° Enfin on peut étendre cette propriété au cas où

$$l \in G^{0+}(M^4) \cup G^{0+}(M^4).ie_4; \quad (ie_4)^2 = -e^0; \quad \varphi(l) \in \mathcal{L}^{\uparrow}_{\pm}.$$

En effet, on a

$$\zeta \circ \mathcal{C} \otimes \tilde{\mathcal{C}}(T) = \mathcal{S} \circ \zeta(T),$$

où $\mathcal{S}$ désigne le retournement des axes d'espace de $\dot{M}^4_\eta$.

2. *Caractérisation des p-vecteurs de l'espace de Minkowski comme produits tensoriels de spineurs à quatre composantes.* — Procédant d'une manière analogue à celle de la partie précédente, nous appliquons, dans le cas de S et de $C(C^4)$, le résultat [(3), III, 3.1], aux notions définies en (1), dont nous conservons ici les notations; nous supposerons que la jauge θ de $\mathcal{C}$ est nulle. Alors on a :

1° Soit ζ la bijection suivante de $S \otimes \overline{S}$ sur $C(C^4)$:

$$\zeta(s \otimes \bar{t}) = s'.\bar{t}, \quad \text{où } s, t \in S = C'(N).u; \quad s = s'.u; \quad s' \in C'(N),$$

soit $\omega \in C(C^4)$; et posons

$$\omega^{\mathcal{C}} = \zeta \circ \mathcal{C} \otimes \overline{\mathcal{C}} \circ \zeta^{-1}(\omega).$$

[Par exemple : $(s'.\bar{t})^{\mathcal{C}} = (\mathcal{C}^s)'.(\mathcal{C}t)^{-}$] et de même pour la conjugaison intrisèque $\mathcal{C}_i$ des spineurs.

$$S \ni s \to \mathcal{C}_i(s) = s^{\times}.u,$$

$$\omega^{\mathcal{C}_i} = \zeta \circ \mathcal{C}_i \otimes \overline{\mathcal{C}}_i \circ \zeta^{-1}(\omega).$$

Alors les relations $\omega^{\mathcal{C}} = -\omega$ et $\omega \in C(M^4)$ sont équivalentes. Pour tout $\omega \in C(C^4)$, on a

$$\omega^{\mathcal{C}_i} = \omega^{\times}.$$

2° *Covariants de Dirac :* Soit toujours $s \in S$; soit $\{a_\mu\}_\mu$ une base *orthonormée* de M^4 sur les réels [c'est-à-dire $(a_4)^2 = -e^0$]; $\{a_{II}\}$ la base de $C(M^4)$ qu'on en déduit canoniquement ; et considérons la décomposition du tenseur suivant :

$$C(C^4) \ni s'.\bar{s} = x^{II}.a_{II};$$

alors on a $x^{II} = \varepsilon_{II}/4 \langle \bar{s}, a_{II}s \rangle$, où ε_{II} est défini par : $(a_{II})^\varepsilon = \varepsilon_{II}.e^0$.

x^{II} est *réel* quand a_{II} est un scalaire, trivecteur, pseudoscalaire;

x^{II} est *imaginaire pur* quand a_{II} est un vecteur ou un bivecteur.

3° s et t désigneront maintenant des semi-spineurs, c'est-à-dire des spineurs dont la parité du degré dans $C(C^4)$ est définie; soit ε_s et ε_t cette parité. Posons encore :

$$T_\alpha = \frac{1}{2}(s'.\bar{t} + \alpha t'.s), \qquad T'_\alpha = \frac{1}{2}(s'.\bar{s} + \alpha t'.\bar{t}), \qquad \text{où } \alpha = \pm.$$

Alors le tableau qui suit donne les expressions tensorielles A_λ des éléments de $C(M^4)$ de variance φ_λ, suivant la parité relative $\varepsilon_s.\varepsilon_t$:

$\varepsilon_s.\varepsilon_t$.	A_λ.	φ_λ.
$-$	$A_1 = \frac{1}{2}(T_+ - T_+^{\mathcal{C}})$	$\varphi_1 =$ scalaire + pseudoscalaire
$+$	$A_2 = \frac{1}{2}(T_+ - T_+^{\mathcal{C}})$	$\varphi_2 =$ trivecteur isotrope ou trivect. du g. espace
$-$	$A_3 = \frac{1}{2}(T_- - T_-^{\mathcal{C}})$	$\varphi_3 =$ bivecteur
$+$	$A_4 = \frac{1}{2}(T_- - T_-^{\mathcal{C}})$	$\varphi_4 =$ vecteur isotrope ou vecteur du g. espace
$\pm$	$A_5 = \alpha \frac{i}{2}(T'_\varepsilon + T'^{\mathcal{C}}_\varepsilon)$	$\varphi_5 =$ vecteur { isotrope ou du g. temps si $\varepsilon > 0$ { futur si $\alpha > 0$, passé si $\alpha < 0$ }; g. espace si $\varepsilon < 0$ }
$\pm$	$A_6 = \frac{1}{2}(T'_{\varepsilon\varepsilon_s\varepsilon_t} - T'^{\mathcal{C}}_{\varepsilon\varepsilon_s\varepsilon_t})$	$\varphi_6 =$ trivecteur { g. temps si $\varepsilon > 0$ { futur si $\eta\varepsilon_s > 0$, passé si $\eta\varepsilon_s < 0$ }; g. espace si $\varepsilon < 0$ }

où nous avons appelé genre du trivecteur $V.a_1a_2a_3a_4$ celui du vecteur V; soit y^{II} la composante de φ_λ sur a_{II}; alors pour $1 \leq \lambda \leq 4$, on a

$$y_{II} = \frac{\varepsilon_{II}}{4}\mathcal{R}\langle \bar{t}, a_{II}s \rangle, \qquad \text{où } \mathcal{R}(\langle\ \rangle)$$

désigne la partie réelle de $(\langle\ \rangle)$.

De ce tableau résulte immédiatement qu'on réduit la représentation $\zeta(\rho \otimes \bar{\rho})$ de $G^{0+}(M^4)$ en prenant les sous-espaces de $C(M^4)$ constitués par les p-vecteurs.

Exemple d'application. — Les tenseurs E, qui sont les champs électromagnétiques des ondes lumineuses planes, sont les expressions

$$E = \frac{1}{2}[s'.(\overline{\mathcal{C}s}) - (\mathcal{C}s)'.\bar{s}],$$

où s décrit l'espace des semi-spineurs.

(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) P. Cavaillès, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1166.

(2) P. Cavaillès, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5711.

(3) Chevalley, *The Algebraic Theory of Spinors*, Columbia University Press, New-York, 1954, chap. III.

(*Institut Henri Poincaré,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

RELATIVITÉ. — *Effet Doppler en Relativité générale.*

Note (*) de M. **Pierre Roddier**, présentée par M. André Lichnerowicz.

On déduit une formule qui corrige la formule de Doppler de la Relativité restreinte à l'aide d'un espace euclidien de raccordement le long du rayon lumineux. En première approximation, le terme correctif ne fait intervenir que la déviation de la lumière due à la courbure de l'espace.

1. *Interprétation de l'effet Doppler à l'aide d'un espace de raccordement.* — Soit V_4 la variété d'espace-temps de la Relativité générale, S et O les points de V_4 représentant respectivement la source et l'observateur. On considère un espace euclidien E de raccordement le long du rayon lumineux joignant S et O, S″ l'image de S dans cet espace, O″ l'image de O.

Soit v^α le vecteur vitesse généralisée de S, v''^α son image dans E. Sur les repères associés, on a $v^\alpha = v''^\alpha$. Soit v'^α le vecteur déduit de v^α par transport parallèle de S en O dans V_4. Le transport parallèle de S″ en O″ dans l'espace E donne de v''^α un vecteur équipollent.

Si l'espace V_4 était plat, l'observateur O observerait les phénomènes dus à la vitesse réelle v^α de la source S. Ses observations coïncideraient donc avec celles de l'observateur O″. En réalité, O voit la source fictive S′ de vitesse v'^α. La différence des observations vient donc du fait que le vecteur vitesse v'^α a « tourné » par rapport au vecteur vitesse réelle.

Soit ν et ν' les fréquences émise et observée dans V_4, v_r la vitesse relative physique radiale de S′, par rapport à O dans le 3-espace de O, posons $\beta^2 = v^2/c^2$, où v est la vitesse relative physique de S′ par rapport à O.

De même, soit v_{1r} et β_1^2 les termes concernant S″ et O″, homologues dans E de v_r et β^2. Soit ν_1 et ν'_1 les fréquences relatives à S″ et O″. Soit enfin u''^α l'image dans E du vecteur vitesse généralisée u^α de l'observateur O et φ''^α l'image du vecteur quadrifréquence en S.

Dans l'espace V_4, les fréquences émise et observée sont respectivement :

$$\nu = \varphi^\alpha v_\alpha = \varphi'^\alpha v'_\alpha$$
$$\nu' = \varphi'^\alpha u_\alpha$$

Elles sont reliées à la vitesse fictive v'^α par

$$\frac{\nu}{\nu'} = \frac{1 - \frac{v_r}{c}}{\sqrt{1-\beta^2}}.$$

2. Dans l'espace de raccordement les fréquences émise et observée sont respectivement :

$$\nu_1 = \varphi''^\alpha v''_\alpha = \varphi^\alpha v_\alpha = \nu,$$
$$\nu'_1 = \varphi''^\alpha u''_\alpha = \varphi''^\alpha u_\alpha.$$

Elles sont reliées à la vitesse réelle v''^α par

$$\frac{\nu_1}{\nu'_1} = \frac{1-\frac{v_{1r}}{c}}{\sqrt{1-\beta_1^2}}.$$

On peut poser

$$v'_\alpha = v''_\alpha + \delta v''_\alpha,$$
$$\varphi'_\alpha = \varphi''_\alpha + \delta\varphi''_\alpha,$$

δl_α étant la variation due à la courbure de l'espace V_4, du vecteur l_α dans un transport parallèle de S en O. [Ces variations ont été mises en évidence, en première approximation, dans les formules de transport parallèle d'un vecteur dans l'univers de Schwarzschild ([1]). Ce sont les termes dépendant de γ dans ces formules.] On a donc

$$\nu' = u^\alpha \varphi'_\alpha = \nu'_1 + u^\alpha\, \delta\varphi''_\alpha.$$

D'autre part, on a établi ([1]) en utilisant le repère propre de l'observateur, que pour une source de vitesse généralisée V^α, on a

$$\frac{V_r}{c} = -\frac{1}{u^\alpha V_\alpha}\left(\frac{\nu}{\nu'} - u^\alpha V_\alpha\right) = 1 - \frac{\nu}{\nu'}\,\frac{1}{u^\alpha V_\alpha},$$
$$\sqrt{1-\beta^2} = \frac{1}{u^\alpha V_\alpha},$$

ce qui donne, appliqué successivement dans V_4 et dans E :

$$\frac{v_r}{c} = 1 - \frac{\nu}{\nu'}\,\frac{1}{u^\alpha v'_\alpha}, \qquad \frac{v_{1r}}{c} = 1 - \frac{\nu_1}{\nu'_1}\,\frac{1}{u^\alpha v''_\alpha},$$

et

$$\sqrt{1-\beta^2} = \frac{1}{u^\alpha v'_\alpha}, \qquad \sqrt{1-\beta_1^2} = \frac{1}{u^\alpha v''_\alpha}.$$

On en déduit

$$\frac{v_r}{c} = 1 - \frac{\nu_1}{\nu'_1 + u^\alpha\,\delta\varphi''_\alpha}\,\frac{1}{u^\alpha(v''_\alpha + \delta v''_\alpha)};$$

d'où

$$1 - \frac{v_r}{c} = \frac{1-\frac{v_{1r}}{c}}{\left(1+\frac{u^\alpha\,\delta\varphi''_\alpha}{\nu'_1}\right)\left(1+\frac{u^\alpha\,\delta v''_\alpha}{u^\alpha v''_\alpha}\right)},$$

de la même façon :

$$\sqrt{1-\beta^2} = \frac{1}{u^\alpha(v''_\alpha + \delta v''_\alpha)} = \frac{\sqrt{1-\beta_1^2}}{1+\frac{u^\alpha\,\delta v''_\alpha}{u^\alpha v''_\alpha}},$$

On en déduit donc

$$\frac{\nu}{\nu'} = \frac{1-\frac{v_{1r}}{c}}{\sqrt{1-\beta_1^2}}\,\frac{1}{1+\frac{u^\alpha\,\delta\varphi''_\alpha}{\nu'_1}}.$$

Cette formule fait intervenir les fréquences ν et ν' émise et observée dans l'espace V_4 et la fréquence V'_1 observée par un observateur qui

verrait la source dans l'espace euclidien. Si l'on néglige les termes d'ordre supérieur à 1 en $\partial\varphi''_\alpha$, on trouve la formule

$$\boxed{\frac{\nu}{\nu'} = \frac{1 - \frac{v_{1r}}{c}}{\sqrt{1 - \beta_1^2}} \left(1 - \frac{u^\alpha \, \partial\varphi''_\alpha}{\nu'}\right).}$$

On peut remarquer :

a. Dans l'espace plat, $\partial\varphi''_\alpha$ est nul et l'on retrouve la formule de la Relativité restreinte.

b. Le terme correctif ne fait intervenir que le changement de direction du rayon lumineux dû à la courbure de l'espace et n'est pas affecté par la modification de la vitesse de la source.

(*) Séance du 10 mai 1965.

(1) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 69.

(*Institut de Mathématiques,*
Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

OPTIQUE. — *Étude des aberrations géométriques des images reconstituées par holographie.* Note (*) de Mme **Madeleine Marquet** et M. **Henry Royer**, présentée par M. Alfred Kastler.

Dans le but d'étudier les possibilités de l'holographie, en particulier l'obtention d'images agrandies, nous avons calculé les aberrations géométriques des images reconstituées dans le cas le plus général.

La théorie des hologrammes dont le principe est dû à Gabor (1) a été faite par Leith et Upatniek (2) puis Paques et Smigielski (3), de façon mathématique en utilisant les formules de la diffraction de Fresnel. En envisageant le point de vue purement physique du phénomène, c'est-à-dire en appliquant uniquement les principes d'Huygens et de Fermat, nous avons non seulement retrouvé et généralisé les formules donnant la position des images reconstituées mais aussi calculé la valeur des aberrations géométriques dans le cas le plus général.

L'hologramme est l'enregistrement photographique de la figure d'interférences entre la lumière diffractée à distance finie par l'objet et une onde de référence; il traduit la valeur absolue δ des écarts de marche entre les deux surfaces d'onde. Soit un point objet B et une source S émettant des ondes cohérentes; en un point M de l'hologramme la transparence n'est fonction que de la quantité $\mathrm{BM} - \mathrm{SM} = \delta$ (4). En éclairant l'hologramme par une onde cohérente centrée en un point S′, on observera en un point B′ une image du point B, si $|\mathrm{B'M} - \mathrm{S'M}| = |\delta'| = |\delta|$ à une constante près. Cette formule exprime le stigmatisme entre les points B et B′ (principe de Fermat).

Le signe de la phase n'étant pas enregistré, on obtiendra deux images correspondant aux solutions $+\delta$ (image directe) et $-\delta$ (image conjuguée).

Utilisons des notations analogues à celles des formules des lentilles : x, x'_1 et x'_2 désignent les positions des plans objet et image par rapport à l'hologramme et R et R′ les distances des plans sources à l'hologramme lors de l'enregistrement et de la reconstitution.

Dans l'optique du deuxième ordre, on obtient les formules de position et de grandissement suivantes :

Image directe.	*Image conjuguée.*
$\frac{1}{x'_1} - \frac{1}{\mathrm{R}'} = \frac{1}{x} - \frac{1}{\mathrm{R}}$,	$\frac{1}{x'_2} - \frac{1}{\mathrm{R}'} = -\left(\frac{1}{x} - \frac{1}{\mathrm{R}}\right)$,
$g_y = \frac{x'_1}{x} = \frac{y'_1}{y}$,	$g_y = \frac{y'_2}{y} = -\frac{x'_2}{x}$,
$g_x = g_y^2$.	$g_x = -g_y^2$.

Entre les deux images on a la relation

$$\frac{1}{x'_1} + \frac{1}{x'_2} = \frac{2}{\mathrm{R}'},$$

Les positions des images reconstituées peuvent être déterminées graphiquement par une construction analogue à celle donnant les images des lentilles et des miroirs.

Cette construction graphique permet également de déterminer les conditions dans lesquelles les faisceaux relatifs aux deux images peuvent être séparés : il faut que l'objet soit extérieur au faisceau de référence; l'une des deux images peut alors être éliminée par une diaphragmation convenable.

En calculant les résidus du quatrième ordre dans l'expression de δ' on obtient les aberrations géométriques; on appelle h et φ les coordonnées polaires d'un point M de l'hologramme.

A. Pour l'image directe, les résultats obtenus sont les suivants (pupille sur l'hologramme) :

Aberration sphérique :

$$\Delta s = -\frac{3}{8} h^4 \left[\frac{1}{R'} - \frac{1}{R}\right]\left[\frac{1}{R} - \frac{1}{x}\right]\left[\frac{1}{R'} + \frac{1}{x}\right];$$

Coma :

$$\Delta c = \frac{1}{2} h^3 y \cos\varphi \frac{1}{x}\left[\frac{1}{R'} - \frac{1}{R}\right]\left[\frac{2}{x} + \frac{1}{R'} - \frac{1}{R}\right];$$

Courbure et astigmatisme :

$$\Delta a = \frac{1}{4} h^2 y^2 (2 + \cos 2\varphi) \frac{1}{x^2}\left[\frac{1}{R'} - \frac{1}{R}\right];$$

Distorsion :

$$\Delta d = 0 = \frac{1}{8} h \cos\varphi \left[\frac{y^3}{x^3} - \frac{y'^3}{x'^3}\right].$$

De l'étude de ces résultats on conclut :

1° Si la pupille est sur l'hologramme, la distorsion est toujours nulle car

$$\frac{y'}{x'} = \frac{y}{x}.$$

2° Il y a stigmatisme rigoureux si $R = R'$, c'est-à-dire si le faisceau de référence a même position par rapport à l'hologramme à la prise de vue et à la reconstitution.

Dans ce cas :

$$g_{(y)} = g_{(x)} = 1.$$

3° Si $R = x$, c'est-à-dire si la source de référence est dans le plan objet, l'aberration sphérique seule est corrigée.

4° La courbure de champ et l'astigmatisme ne dépendent pas de la position de l'objet, mais uniquement de la position des sources S et S' par rapport à l'hologramme. On a

$$C_S = -\left[\frac{1}{R'} - \frac{1}{R}\right],$$

$$C_T = 3\,C_S.$$

B. Pour l'image conjuguée il suffit de changer x en $-x$ et R en $-$ R; les conclusions sont similaires.

Possibilité d'obtenir une image agrandie. — 1° D'après les formules précédentes le grandissement peut s'obtenir en jouant sur les paramètres géométriques des montages. Dans ce cas $R' \neq R$, il est impossible d'obtenir un stigmatisme rigoureux; toutefois, si les aberrations ne sont pas trop importantes, il est possible de les corriger par addition d'un système optique convenable.

2° L'échelle de la figure d'interférences constituant l'hologramme est proportionnelle à la longueur d'onde utilisée. Une variation de celle-ci à la reconstitution permet donc d'obtenir des images agrandies : certains ont pensé utiliser ce fait pour l'analyse microscopique, mais ici encore, le stigmatisme rigoureux ne peut être obtenu que pour le grandissement unitaire; le calcul montre que les aberrations deviennent rapidement prohibitives avec la valeur du grandissement.

3° Une autre méthode consisterait à faire, lors de la reconstitution, une homothétie générale de tout le système (caractéristiques géométriques, longueurs d'onde, dimensions de l'hologramme).

Il y a alors stigmatisme rigoureux, mais la solution suppose que l'agrandissement de l'hologramme puisse être réalisé avec une qualité suffisante.

(*) Séance du 31 mai 1965.

(1) GABOR, *Proc. Roy. Soc.* (London), A, 197, 1949, p. 454.

(2) LEITH et UPATNIEKS, *J. Opt. Soc. Amer.*, octobre 1962, p. 1123; décembre 1963, p. 1377 et novembre 1964, p. 1295.

(3) PAQUES et SMIGIELSKI, Institut franco-allemand, Saint-Louis, T. 1/65.

(4) On suppose que la transparence photographique en amplitudes en un point est proportionnelle à l'éclairement reçu en ce point à la prise de vue.

(*Institut d'Optique*, 3, *boulevard Pasteur, Paris*, 15e.)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Transmission d'électrons monocinétiques à travers des feuilles métalliques minces.* Note (*) de MM. **Gaston Dupouy**, Membre de l'Académie, **Frantz Perrier**, **Pierre Verdier** et **Floréal Arnal.**

Nous avons mesuré le coefficient de transmission de feuilles métalliques minces pour un faisceau d'électrons monocinétiques (énergies comprises entre 50 et 1200 keV). A partir de ces résultats, nous obtenons une relation qui détermine ce coefficient en fonction de l'épaisseur de l'échantillon et de l'énergie des électrons par la seule connaissance du numéro atomique, de la masse atomique et de la masse volumique de l'élément considéré. Nous proposons de substituer à la notion de parcours extrapolé celle d'épaisseur caractéristique et nous donnons une formule qui fournit cette valeur dans un domaine d'énergie variant de 20 keV à 20 MeV.

Dans une Note précédente (1), nous avons décrit un dispositif destiné à mesurer le coefficient de transmission de feuilles métalliques minces pour un faisceau d'électrons monocinétiques, dont les énergies étaient comprises entre 50 et 240 keV.

Dans une nouvelle série d'expériences, ce dispositif a été introduit dans la chambre objet du grand microscope électronique du laboratoire (2). Les tensions d'accélération utilisées étaient comprises entre 250 et 1200 keV. La stabilisation de la haute tension était meilleure que 10^{-4}. Le parallélisme du faisceau incident était assuré à mieux que 10^{-4} rad.

Résultats expérimentaux. — Les échantillons métalliques que nous avons utilisés se présentent sous la forme de feuilles minces dont l'épaisseur a été mesurée à 0,5 μ près.

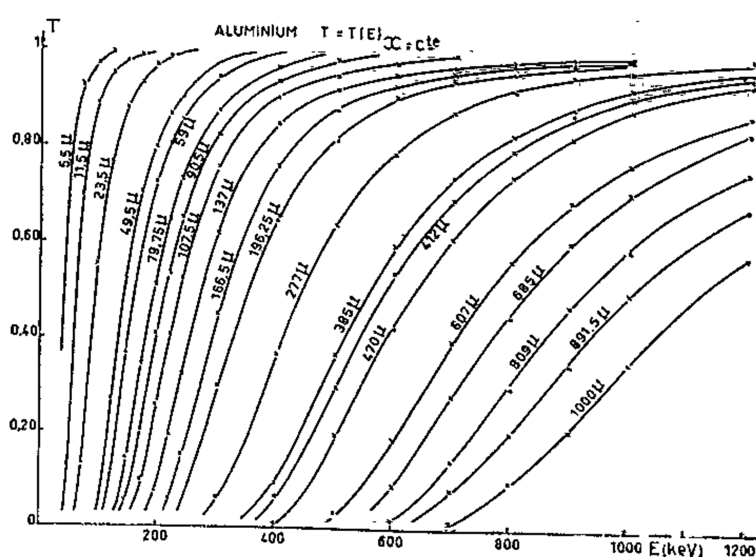


Fig. 1.

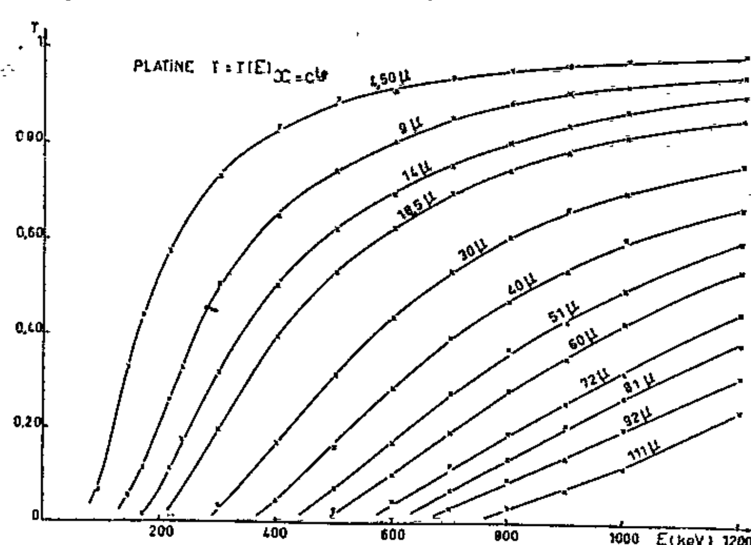


Fig. 2.

A partir des résultats précédents, nous avons tracé des familles de courbes (*fig.* 1 et 2) qui représentent, pour une épaisseur donnée, la variation du coefficient de transmission en fonction de l'énergie. Nous convenons de les désigner par $T = T(E)_{x=\mathrm{Cte}}$. Les courbes suivantes (*fig.* 3, 4 et 5) sont déduites des précédentes et donnent la variation du coefficient de transmission en fonction de l'épaisseur pour une énergie constante; nous

les représentons par $T = T(x)_{E=\mathrm{Cte}}$. La lettre E désigne l'énergie d'un faisceau d'électrons accélérés sous une tension V.

Représentation analytique des résultats. — Chaque famille de courbes peut se ramener à une courbe unique [(3) à (5)] qu'on appelle

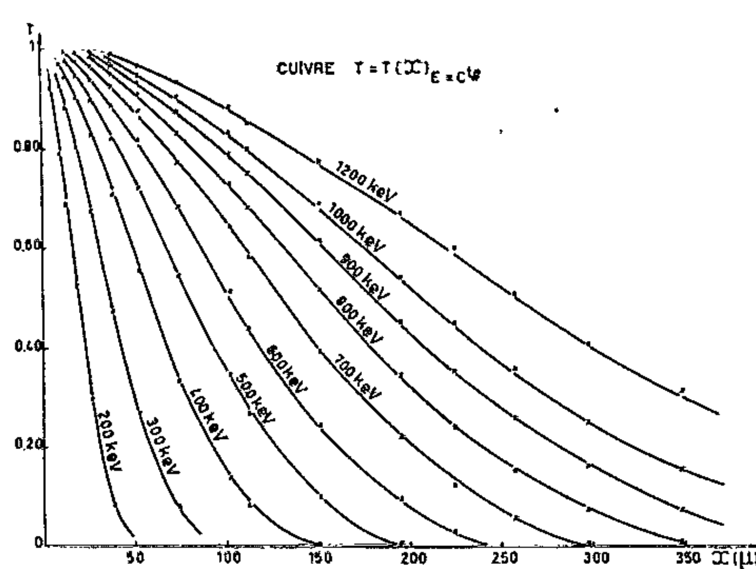


Fig. 3.

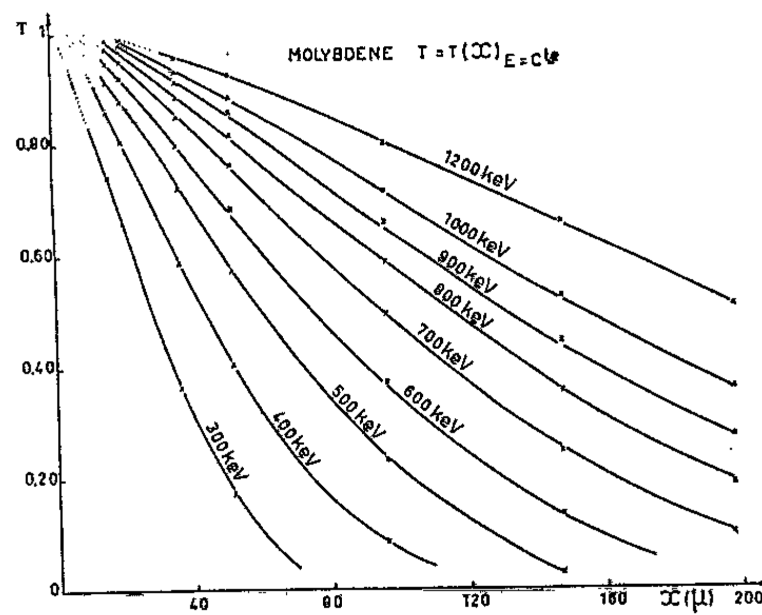


Fig. 4.

« courbe normale ». Introduisons dans la construction de ces courbes les rapports $\varepsilon = E/E_{II}$ et $X = x/x_{II}$. E_{II} est une énergie de référence qui

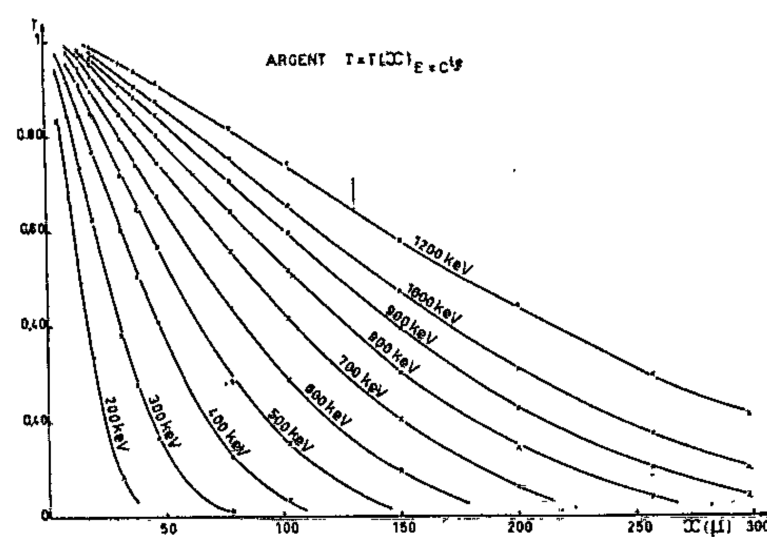


Fig. 5.

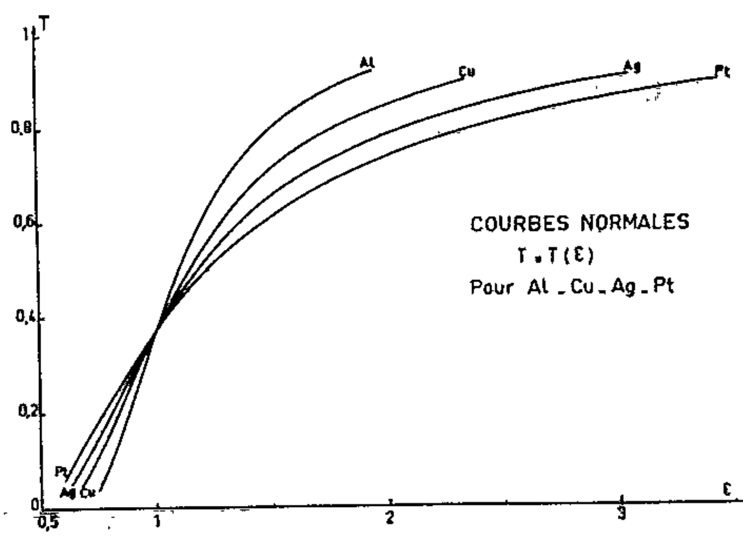


Fig. 6.

correspond, pour une épaisseur donnée, à un coefficient de transmission $T_{II} = 37\ \%$. De même, pour une tension constante, x_{II} est l'épaisseur

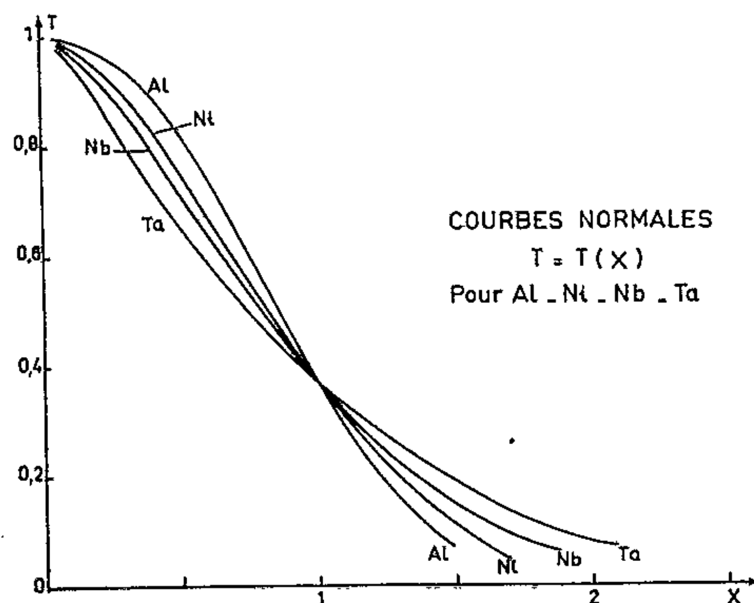


Fig. 7.

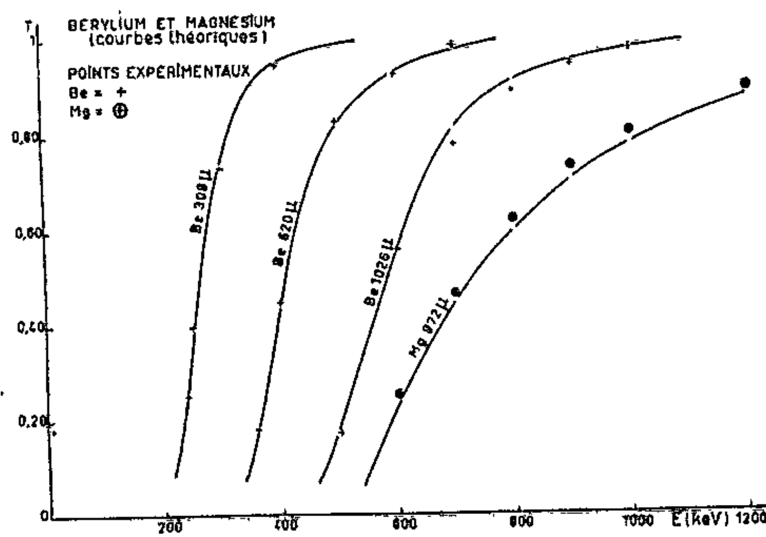


Fig. 8.

déterminée pour une valeur du coefficient de transmission égale à T_{II}. Les familles de courbes T(E) et T(x) donnent respectivement les courbes normales T(ε) et T(X) (*fig.* 6 et 7).

La dispersion des points autour des courbes normales est inférieure à 3 %. La forme des courbes T(X), suggère de les représenter sous forme exponentielle

(1) $$T = T(X) = \exp(-X^p).$$

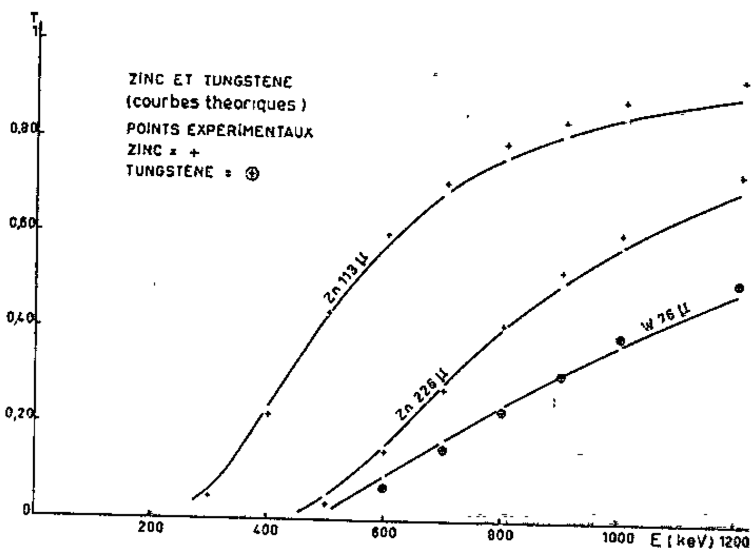


Fig. 9.

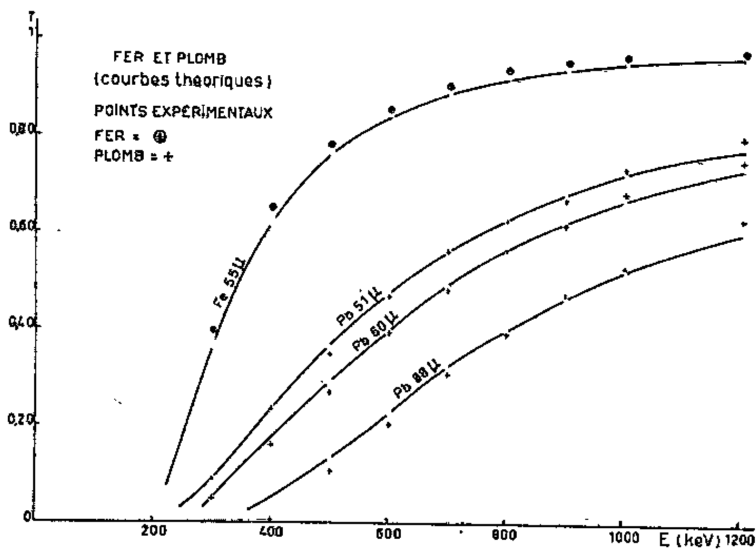


Fig. 10.

De plus, pour un corps donné, nous constatons que la courbe $x_{II} = f(E)$ peut s'exprimer par une relation de la forme suivante :

(2) $$x_{II} = CE^n \left(\frac{V}{V^*}\right)^{0,825}.$$

L'épaisseur x_{II} est mesurée en microns, l'énergie E en kiloélectronvolts, les tensions V et V^* en kilovolts. La tension V^*, communément appelée relativiste, est donnée par la relation [6]

$$V^* = V(1 + 0,9785 . 10^{-6} V).$$

Les valeurs des constantes C, n et p, caractéristiques de chaque métal, ont été déterminées par une méthode graphique et sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

	p	n	C×10³	p théorique	n théorique	C×10³ théorique
Be				4,20	1,79	18,83
Mg				2,47	1,73	19,48
Al	2,34	1,72	12,30	2,37	1,71	12,56
Fe				1,83	1,69	4,32
Ni	1,81	1,69	3,89	1,81	1,70	3,81
Cu	1,79	1,69	3,72	1,76	1,68	3,80
Zn				1,74	1,69	4,75
Nb	1,58	1,67	3,98	1,57	1,67	3,97
Mo	1,56	1,67	3,31	1,55	1,66	3,32
Ag	1,50	1,66	3,31	1,50	1,66	3,23
Cd	1,47	1,66	3,89	1,48	1,65	3,92
Ta	1,29	1,63	2,04	1,30	1,63	2,04
W				1,29	1,63	1,76
Pt	1,27	1,62	1,58	1,27	1,62	1,59
Au	1,25	1,62	1,79	1,27	1,62	1,76
Pb				1,25	1,62	2,99

Tableau

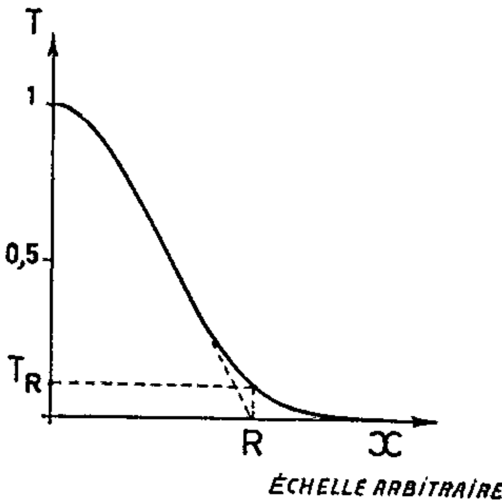


Fig. 11.

En tenant compte des relations précédentes, l'intensité du faisceau électronique, transmis à travers une feuille métallique mince, peut être convenablement représenté par l'expression

$$T = \exp - \left(\frac{x}{CE^n \left(\frac{V}{V^*} \right)^{0,825}} \right)^p. \qquad (3)$$

L'écart maximal entre les coefficients de transmission expérimentaux et calculés est inférieur à 6 %.

En désignant respectivement par Z, M et d, le numéro atomique, la masse atomique et la masse volumique de l'élément considéré, nous avons trouvé que, pour les métaux étudiés, les coefficients C, n et p obéissaient aux relations

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{l} C = \dfrac{3,39.10^{-2}}{d}, \\ n = 0,75 + 1,38 \sqrt{\dfrac{Z}{M}} + \dfrac{6,22}{Z^2 d^2}, \\ p = \dfrac{3,80\sqrt{Z}}{\sqrt{M} \log_{10} Z}. \end{array} \right.$$

Les erreurs relatives maximales entre les valeurs théoriques (4) et les valeurs expérimentales de C, n et p, qui sont toutes deux indiquées dans le tableau, sont respectivement 2,4, 0,6 et 1,7 %.

Pour un certain nombre de corps (Be, Mg, Fe, Zn, W et Pb), les résultats expérimentaux étaient en nombre insuffisant pour permettre la détermination des coefficients par voie graphique. A titre de vérification, nous avons tracé les courbes théoriques (*fig.* 8, 9 et 10) au moyen des relations précédentes. La différence entre les coefficients de transmission calculés et mesurés n'excède pas 6 %.

Les formules empiriques (4) sont vérifiées pour 16 éléments dans toute la gamme d'énergie considérée.

Remarque. — Nous pouvons comparer la valeur de n indiquée dans notre précédent article $(n = 2,44\sqrt{Z/M})$ à celle que nous mentionnons ci-dessus et qui peut se mettre sous la forme

$$n = 2,44 \sqrt{\frac{Z}{M}} + 1,06 \left(0,71 - \sqrt{\frac{Z}{M}} \right) + \frac{6,22}{Z^2 d^2}.$$

Dans cette expression, le troisième terme n'a d'influence sensible que pour les métaux de numéro atomique inférieur à celui de l'aluminium, métaux que nous n'avions pas étudiés dans notre première série d'expériences. L'erreur relative sur n, provenant du deuxième terme, varie de 1 à 5 % en passant de l'aluminium à l'or.

PARCOURS EXTRAPOLÉ. ÉPAISSEUR CARACTÉRISTIQUE. — *a. Nouvelle définition.* — Le parcours extrapolé défini à partir des courbes $T = T(x)$ est généralement obtenu en prolongeant la partie sensiblement linéaire jusqu'à son intersection avec l'axe des abscisses (*fig.* 11).

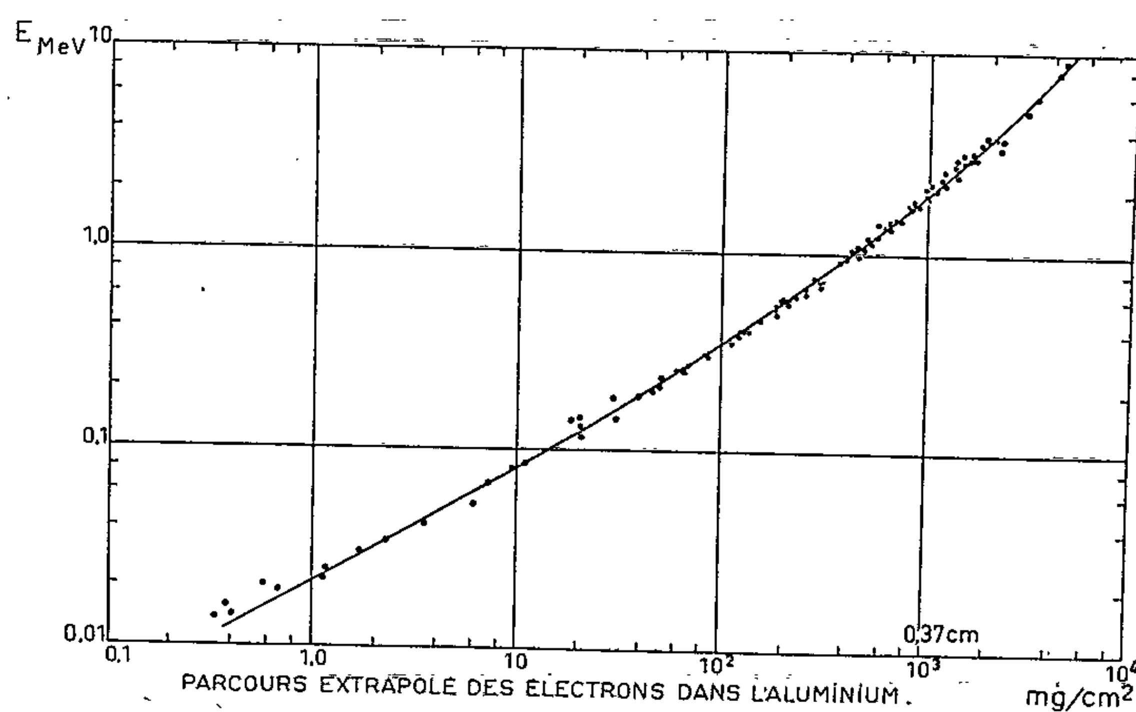


Fig. 12.

Si nous considérons la figure 7, nous voyons qu'on ne peut absolument pas parler de partie linéaire pour les courbes de transmission qui correspondent aux métaux de numéro atomique élevé.

A cette notion de parcours extrapolé, dont la définition est quelque peu imprécise, nous proposons de substituer celle d'*épaisseur caractéristique.*

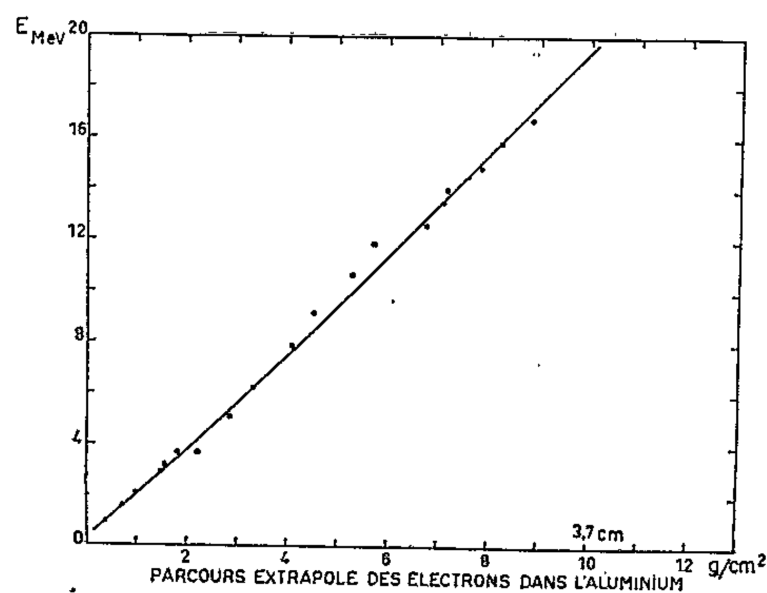


Fig. 13.

Nous définissons l'épaisseur caractéristique R comme l'épaisseur de matière pour laquelle le coefficient de transmission T_R est réduit à 5 %. Avec cette définition, l'épaisseur caractéristique et le parcours extrapolé coïncident pour l'aluminium. L'expression de R pour le métal considéré est alors obtenue au moyen des relations (3) et (4).

b. Vérification expérimentale. — De nombreux chercheurs ont mesuré le parcours extrapolé pour l'aluminium; une grande partie de leurs résultats sont consignés dans l'article de Katz et Penfold [7].

Comparons ces valeurs à la formule théorique qui, dans le cas de l'aluminium, est

$$R = 4,35 x_{\text{II}}, \qquad (5)$$

avec

$$x_{\text{II}} = 12,56.10^{-7}.E^{1,71}\left(\frac{V}{V^*}\right)^{0,825}.$$

Dans ces relations, R est exprimé en grammes par centimètre carré, x_{II} en centimètres, E en kiloélectronvolts, V et V* en kilovolts. Les figures 12 et 13 représentent à deux échelles différentes la courbe déduite des formules (5) et les points expérimentaux relevés dans l'article précité.

L'accord est très satisfaisant dans le domaine d'énergie supérieur à 20 keV. L'écart des points expérimentaux par rapport à la courbe est en moyenne tel que la valeur absolue de l'erreur relative sur R soit de 6,5 %.

Dans un proche avenir, nous comptons publier des résultats relatifs au phénomène de rétrodiffusion et à la perte d'énergie des électrons due à la traversée de la matière.

(*) Séance du 31 mai 1965.

(1) G. Dupouy, F. Perrier, P. Verdier et F. Arnal, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3 655.
(2) G. Dupouy, F. Perrier et R. Fabre, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 627.
(3) H. H. Seliger, *Phys. Rev.*, 100, 1955, p. 1029.
(4) J. R. Young, *J. Appl. Phys.*, 27, 1956, p. 1.
(5) A. F. Makhow, *Fiz. tverd. Tela*, S.S.S.R., 2, nº 9, 1960, p. 2161.
(6) L. Marton, C. Marton et H. G. Hall, *Electron Physics Tables*, National Bureau of Standards Circular 571, 1956.
(7) L. Katz et A. S. Penfold, *Rev. Mod. Phys.*, 24, 1952, p. 28.

(*Laboratoire d'Optique électronique du C.N.R.S., 29, rue Jeanne-Marvig, Toulouse, Haute-Garonne.*)

PHYSIQUE ATOMIQUE. — *Méthode permettant d'évaluer l'intensité de divers effets résonnants dans une vapeur atomique excitée.* Note (*) de M[lle] **Odette Nédélec**, présentée par M. Alfred Kastler.

La méthode utilisée dans une Note précédente (¹) pour décrire les effets de cohérence Zeeman dus à l'excitation, est étendue au cas où un champ magnétique de radiofréquence perpendiculaire au champ constant est appliqué, l'observation pouvant résulter d'un effet de cascade. Cette méthode permet de généraliser à un niveau de moment cinétique quelconque les résultats obtenus antérieurement dans le cas d'un moment cinétique égal à 1.

Le taux et le type de polarisation (rectiligne, circulaire) émis en champ nul après exitation de la vapeur, par un ensemble de sous-niveaux Zeeman, seront considérés comme des données expérimentales et serviront à décrire les phénomènes. Le procédé d'excitation peut être quelconque à condition que le système excité créé, avant évolution, soit indépendant du champ magnétique appliqué et que la durée de l'excitation soit courte devant les autres temps du système. Le seul temps de relaxation que nous considérons est la durée de vie de l'état excité ($1/\Gamma$). L'intensité du champ magnétique est telle que le moment cinétique total soit un bon nombre quantique.

L'intensité observée peut être mise sous la forme

$$I = I_0 \Gamma \sum_{q=-1}^{+1} \sum_{q'=-1}^{+1} (\vec{e}.\vec{e}_q)(\vec{e}.\vec{e}_{q'})^{*}\, \mathrm{tr}[\sigma . D_q D_{q'}^{+}],$$

$\vec{e}$ est la polarisation d'observation, σ la matrice densité; l'opérateur moment dipolaire électrique D est sous forme de somme des composantes standards (⁶) :

$$\vec{D} = \vec{e}_{-1}.D_{-1} + \vec{e}_0.D_0 + \vec{e}_{+1}.D_{+1}.$$

Les opérateurs $D_q D_{q'}^{+}$ sont au nombre de 9 : 3 ont des éléments de matrice entre des sous-niveaux tels que $m - m' = 0$; 2 couples complexes conjugués correspondent à $m - m' = \pm 1$; un couple complexe conjugué correspond à $m - m' = \pm 2$. Le problème du calcul des intensités consiste à évaluer la valeur moyenne dans l'atome de chacun des neuf opérateurs $D_q D_{q'}^{+}$.

Si l'axe de symétrie de l'excitation est parallèle à l'axe de quantification Oz, la matrice σ^0 qui décrit l'excitation du système est diagonale. Nous l'écrirons dans ce cas σ_0^0. Les seuls opérateurs pouvant avoir une valeur moyenne non nulle sont alors les trois opérateurs « longitudinaux ». Ces valeurs moyennes seront les « *polarisations de définition* » :

$$\mathrm{tr}[\sigma_0^0 . D_0^2] = P_{0\pi}^0; \qquad \mathrm{tr}[\sigma_0^0 . D_{+1} D_{+1}^{+}] = P_{0\sigma+}^0; \qquad \mathrm{tr}[\sigma_0^0 . D_{-1} D_{-1}^{+}] = P_{0\sigma-}^0.$$

Si l'axe de symétrie de l'excitation a une direction quelconque par rapport aux axes de quantification, repérée par les angles d'Euler α_i et β_i,

les valeurs moyennes des différents opérateurs $D_q D_{q'}^+$ (que nous appellerons O) peuvent être calculées à partir des polarisations de définition. En effet

$$\langle O \rangle^0 = \mathrm{tr}[\sigma^0 . O] = \mathrm{tr}[R_{(\alpha_i \beta_i)} \sigma_0^0 R_{(\alpha_i \beta_i)}^+ . O] = \mathrm{tr}[\sigma_0^0 . R_{(\alpha_i \beta_i)}^+ . O R_{(\alpha_i \beta_i)}].$$

Nous poserons

$$R_{(\alpha_i \beta_i)}^+ . O R_{(\alpha_i \beta_i)} = R^+ D_q D_{q'}^+ R = R^+ D_q R . R^+ D_{q'}^+ R = \sum_{O'} C_{O' (O \alpha_i \beta_i)} . O'.$$

O′ est un opérateur quelconque de la famille; C est une fonction trigonométrique de α_i et β_i dépendant de O et de O′. L'excitation a introduit de la cohérence Zeeman dans le système si les valeurs moyennes des opérateurs « transversaux », avant évolution dans un champ magnétique, ne sont pas toutes nulles. Il faut pour cela que l'axe de symétrie de l'excitation ne soit pas parallèle à l'axe de quantification et que le système excité créé ne présente pas la symétrie sphérique.

Si le champ magnétique a une direction fixe, celle-ci définit l'axe de quantification Oz et la matrice densité σ est déterminée à partir de l'équation différentielle

$$\frac{d}{dt} \sigma_{mm'} = \sigma_{mm'}^0 - i(m - m') \omega_e . \sigma_{mm'} - \Gamma \sigma_{mm'}.$$

La matrice d'excitation peut être fonction du temps $\sigma^0 = \sum_n \rho_n^0 e^{in\omega t}$; le terme qui décrit l'évolution du système u dépendant de n et de $(m - m')$, la valeur moyenne d'un opérateur O peut ainsi s'écrire :

$$(1) \quad \langle O \rangle = \Gamma \,\mathrm{tr}[\sigma . O] = \Gamma \sum_n u_{0n} e^{in\omega t} \mathrm{tr}[\rho_n^0 . O], \qquad u_{0n} = \frac{1}{\Gamma + i(m - m')_0 \omega_e + in\omega}.$$

L'intensité de la résonance observée est donc proportionnelle à la cohérence introduite par l'excitation, en dehors de toute évolution. Des résonances de ce type sont obtenues par les procédés suivants : dépolarisation magnétique, modulation de l'intensité de l'excitation ([1]), modulation de l'intensité du champ magnétique.

En présence d'un champ magnétique de radiofréquence perpendiculaire au champ constant : nous nous ramenons au problème précédent en quantifiant dans le référentiel tournant du champ efficace ([3]), obtenu par rotation des axes d'angles d'Euler $\alpha = \omega t$ et β ([4]). La matrice densité est σ_{exp} dans le référentiel de l'expérimentateur, σ_{eff} dans le référentiel tournant. La valeur moyenne d'un opérateur O dans le référentiel de l'expérimentateur pourra être calculée ainsi

$$\langle O \rangle = \Gamma \,\mathrm{tr}[\sigma_{\mathrm{exp}} . O] = \Gamma \,\mathrm{tr}[R_{(-\alpha - \beta)}^+ \sigma_{\mathrm{eff}} R_{(-\alpha - \beta)} . O] = \Gamma \sum_{O'} C_{O' (O \beta \alpha)} \mathrm{tr}[\sigma_{\mathrm{eff}} . O'].$$

La matrice d'excitation σ_{eff} dépend, en général, du temps. En la décomposant comme en (1), nous obtenons

$$\langle O \rangle = \Gamma \sum_{O'\,n} C_{O'(0\beta\alpha)} u_{O'n} e^{in\omega t} \operatorname{tr}[\rho^0_{n\,\text{eff}} . O'].$$

Une rotation, d'angle d'Euler $\alpha (= \omega t)$ ne faisant apparaître qu'une phase dépendant de la différence $(m - m')$, $\langle O \rangle$ s'écrit finalement

$$\langle O \rangle = \Gamma \sum_{O'\,O''\,n} C_{O'(0\beta\alpha)} u_{O'n} \underbrace{e^{in\omega t}\, C_{O''(O',-\beta)} \operatorname{tr}[\sigma^0_{\text{exp}} . O''_n]}_{[1]},$$

σ^0_{exp} est supposé indépendant du temps; O''_n est un opérateur ayant des éléments de matrice entre des sous-niveaux tels que $(m - m') = n$. La partie (1) représente l'excitation dans le référentiel tournant. *La valeur moyenne d'un opérateur* O *dépend donc des polarisations de définition et ne dépend pas* explicitement *du moment cinétique, ni du procédé d'excitation.* Dans le cas général d'un moment cinétique supérieur à 1, l'application de cette méthode permet de retrouver les équations des courbes de résonance établies précédemment dans le cas d'une transition optique $P_1 - S_0$ [(3), (4)]. Ces résultats ne sont pas valables pour un moment cinétique 1/2, deux des opérateurs de la famille $(D_{+1} D^+_{-1}, D_{-1} D^+_{+1})$ ayant alors des valeurs propres nulles.

L'excitation électronique créant un alignement des populations, cette symétrie axiale permet d'exprimer plus simplement les polarisations de définition. Posons

$$\langle D^2_0 \rangle^0_0 = P_{\parallel}; \qquad \langle D_{-1} D^+_{-1} \rangle^0_0 = \langle D_{+1} D^+_{+1} \rangle^0_0 = P_{\perp}.$$

Si un système excité a la symétrie sphérique, les trois polarisations de définition sont égales et, par rotation du système ou changement d'axes de référence, les valeurs moyennes des opérateurs « transversaux » restent nulles. Or, seuls, ces opérateurs ont leur valeur moyenne modifiée sous l'action d'un champ magnétique. Il n'y aura donc aucun effet résonnant si le système a la symétrie sphérique. L'expression des intensités observées étant linéaire par rapport à ces intensités de définition, un système ayant la symétrie axiale peut être décomposé en deux sous-ensembles, l'un tel que

$$\langle D^2_0 \rangle^0_0 = P_{\parallel} - P_{\perp}; \qquad \langle D_{-1} D^+_{-1} \rangle^0_0 = \langle D_{+1} D^+_{+1} \rangle^0_0 = 0$$

l'autre ayant la symétrie sphérique $P_{\perp}$. Tous les effets résonnants observés seront donc proportionnels à la quantité $P_{\parallel} - P_{\perp}$. *Les intensités des résonances dépendent alors de deux données seulement concernant l'excitation : le taux de polarisation obtenu en champ nul et la direction de l'axe de symétrie de l'excitation* (direction de propagation du jet d'électrons). Le fait d'effectuer les rotations sur l'opérateur et non sur la

matrice densité permet d'éviter d'expliciter celle-ci, ce qui n'est pas possible par excitation électronique. Dans le cas d'une excitation optique, par contre, la matrice densité est déterminée si l'on connaît la polarisation de la lumière excitatrice ([5]).

Les intensités des effets observés au cours d'une déexcitation par cascade peuvent être calculées par ce formalisme. Nous considérerons les effets de résonance observés à partir d'un niveau intermédiaire D supposé excité uniquement par émission spontanée à partir d'un niveau supérieur F atteint directement par l'excitation. Si l'évolution a lieu dans un champ magnétique, de direction fixe, l'effet est simple à traduire ([2]) :

$$\langle O \rangle = \Gamma_D \operatorname{tr}[\sigma^D . O] = \Gamma_D \Gamma_F \sum_n u^F_{0\,n}\, u^D_{0\,n}\, e^{in\omega t} \operatorname{tr}[\rho_n^{00D} . O]$$

ρ_n^{00D} serait la matrice d'excitation dans D en l'absence de toute évolution dans F. En présence d'un champ de radiofréquence, nous devons faire intervenir deux référentiels tournants, différant par l'orientation du champ efficace que nous repérerons par β_D pour D, par β_F pour F. Les valeurs moyennes des opérateurs servant à décrire l'excitation de D par F, dans le référentiel tournant de D, sont calculées à partir de la valeur moyenne de ces opérateurs dans le référentiel tournant de F. On obtient ainsi, dans le référentiel de l'expérimentateur

$$\langle O \rangle = \Gamma_D \Gamma_F \sum_{0'\,0''\,0'''\,n} C_{0'(0\beta_D\alpha)}\, \underbrace{u^D_{0'n}\, C_{0''(0',\beta_F-\beta_D)}\, u^F_{0''n}}_{[2]}\, \underbrace{e^{in\omega t}\, C_{0'''(0'',-\beta_F)} \operatorname{tr}[\sigma^{00D}_{\exp} . O'''_{(n)}]}_{[1]},$$

[1] décrit l'excitation de F (à une constante près) dans le référentiel tournant de F. [1] + [2] décrit l'excitation de D dans le référentiel tournant de D après évolution dans le niveau F. S'il y avait d'autres niveaux intermédiaires, on ajouterait d'autres éléments tels que [2].

(*) Séance du 31 mai 1965.

([1]) Mlle O. Nédélec et J.-C. Pebay-Peyroula, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3729.
([2]) Mlle O. Nédélec, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5607.
([3]) J.-P. Barrat, *Proc. Roy. Soc.*, 263, 1961, p. 371.
([4]) J. N. Dodd et G. W. Series, *Proc. Roy. Soc.*, 263, 1961, p. 253.
([5]) I. Dyakonov, *Zk. Eksper. teor. Fiz.*, 6, n° 12, 1964, p. 2213.
([6]) A. Messiah, *Mécanique quantique*, Dunod, Paris, 1960, p. 451 et 899.

(*Laboratoire de Physique générale,*
Faculté des Sciences, place du Doyen-Gosse, Grenoble, Isère.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Étude, par spectroscopie infrarouge, des complexes formés en phase gazeuse entre l'éther méthylique et le fluorure d'hydrogène ou de deutérium.* Note (*) de MM. **Jacques Le Calvé, Pierre Grange** et **Jean Lascombe**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les spectres infrarouges de mélanges en différentes proportions d'éther méthylique et de fluorure d'hydrogène ou de deutérium sont étudiés dans les régions des vibrations de valence et des librations des molécules HF ou DF associées. Des complexes $FH\ldots O(CH_3)_2$ et $(FH)_n\ldots O(CH_3)_2$ sont mis en évidence. On discute l'attribution de leurs bandes caractéristiques.

Récemment Arnold et Millen ont étudié, en phase gazeuse, la bande infrarouge de valence ν(FH) du complexe 1-1 de l'acide fluorhydrique avec l'éther méthylique ([1]). Indépendamment, nous avons examiné le spectre infrarouge entre 4 000 et 300 cm^{-1} de divers mélanges des mêmes constituants. Les résultats, que nous avons obtenus dans les régions des vibrations de valence et des librations des molécules HF et DF complexées, complètent les premières observations des auteurs précédents et font l'objet de cette Note préliminaire.

Dans la première région (*fig.* 1, A), l'acide fluorhydrique sous faible pression, mélangé à de l'éther méthylique en gros excès, présente une bande intense à 3 460 cm^{-1}, accompagnée d'une bande beaucoup plus faible à 3 700 cm^{-1} et d'un épaulement à peine visible vers 3 280 cm^{-1}. Quand la proportion d'acide augmente, l'intensité de la bande à 3 700 cm^{-1} croît et une large absorption apparaît vers 3 030 cm^{-1}, qui se superpose au massif de valence ν(CH) de l'éther, et que les auteurs précédents n'ont pas signalée. Les raies de vibration-rotation au-dessus de 3 600 cm^{-1} et la bande faible à 3 860 cm^{-1} correspondent au monomère et au dimère de l'acide fluorhydrique ([2]); l'absorption, qu'on attend entre 3 400 et 3 500 cm^{-1} des polymères $(HF)_n$ qui peuvent éventuellement se former, est masquée par la forte bande à 3 460 cm^{-1}. Avec l'acide fluorhydrique deutérié (*fig.* 2, A), les bandes à 2 557, 2 725 et 2 275 cm^{-1} présentent une variation d'intensité en fonction de la composition du mélange, analogue à ce qui est observé pour les absorptions à 3 460, 3 700 et 3 030 cm^{-1} du composé léger; leurs fréquences et celles de ces dernières sont dans un rapport voisin de $\sqrt{2}$. On observe, en outre, entre 2 800 et 3 100 cm^{-1}, les raies de vibration-rotation des molécules DF libres se superposant aux bandes de valence ν(CH) de l'éther.

Dans la deuxième région, qui n'a pas été étudiée par Arnold et Millen, l'acide fluorhydrique avec un gros excès d'éther (*fig.* 1, B) présente deux bandes d'égale intensité à 750 et 660 cm^{-1} accompagnées d'un faible épaulement vers 810 cm^{-1}. Par addition progressive d'acide, on voit apparaître et croître une nouvelle bande à 560 cm^{-1}. Rappelons que

les polymères $(HF)_n$ ont, dans cette région, une faible absorption vers 700 cm^{-1} (²), mais celle-ci se trouve masquée dans nos spectres. Avec l'acide fluorhydrique lourd (*fig.* 2, B), on retrouve trois bandes analogues avec des fréquences abaissées dans un rapport voisin de $\sqrt{2}$.

Les spectres obtenus en excès d'éther correspondent au complexe formé par liaison hydrogène entre une molécule de HF et une molécule d'éther.

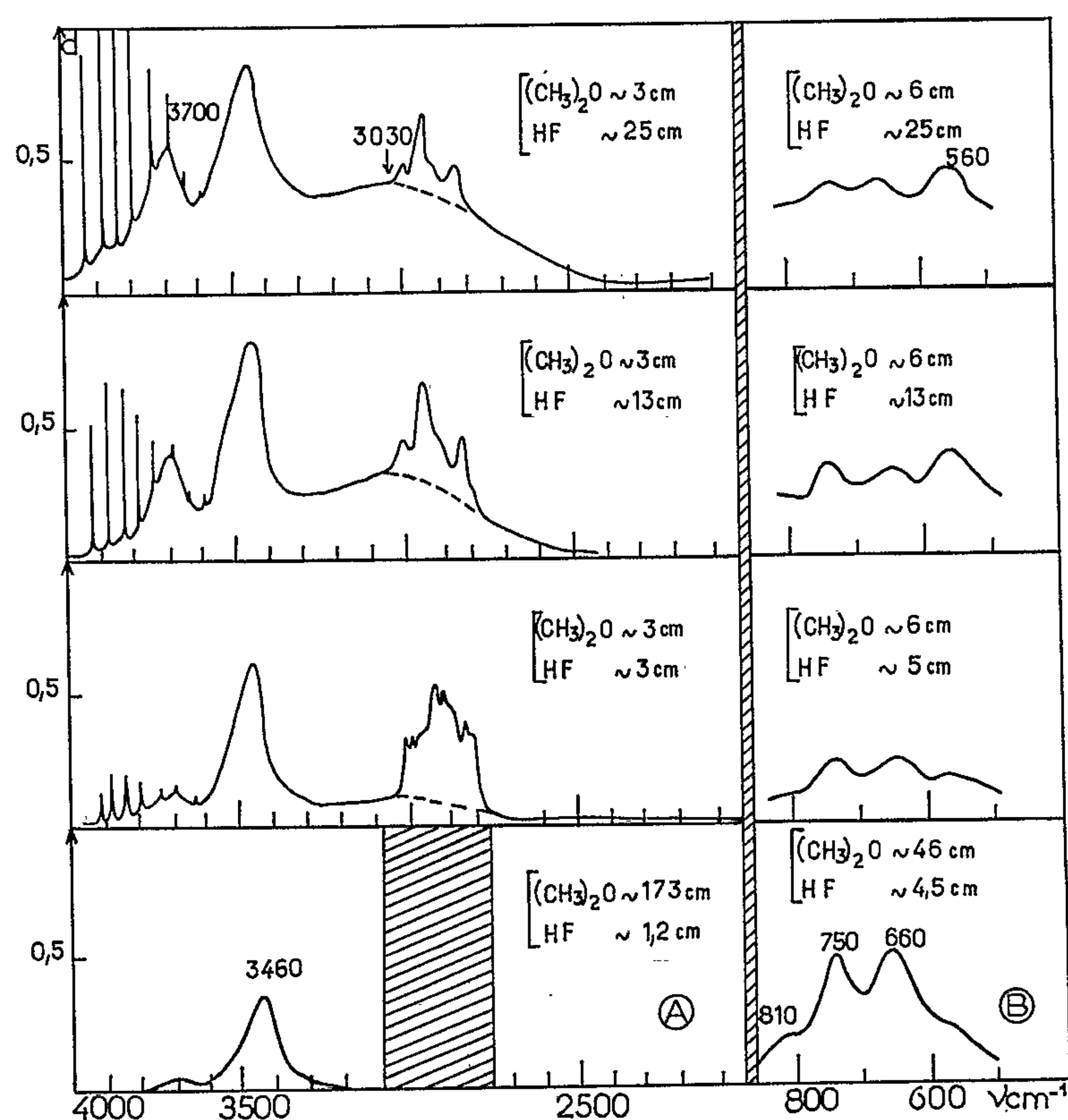


Fig. 1. — Spectres infrarouges de mélanges gazeux d'éther méthylique et de fluorure d'hydrogène.
A. Région de valence; B. Région des déformations.
Cuve de 5 cm à faces de chlorure d'argent.
Les pressions des composés introduits sont indiquées en centimètres de mercure.
Spectromètres Perkin-Elmer modèles 421 et 521.

Les bandes à 3 460 et 2 557 cm^{-1} sont dues aux vibrations de valence ν(FH) et ν(FD) associées (¹). Celles à 750 et 660 cm^{-1} ou à 550 et 490 cm^{-1} pourraient être attribuées aux deux vibrations de déformation δ(FH) et δ(FD) du complexe.

Quand la pression de gaz fluorhydrique croît, les nouvelles bandes qui apparaissent mettent en évidence l'existence de complexes contenant plus d'une molécule d'acide par molécule d'éther. Dans l'hypothèse la plus simple d'un complexe 1-2 en chaîne FH...FH...O $(CH_3)_2$, les deux bandes à 3 700 et 3 030 cm^{-1} pourraient être attribuées respectivement

aux deux vibrations de valence ν(FH) des groupements FH...F et FH...O non couplées. Il en serait de même des bandes à 2 725 et 2 275 cm^{-1} du composé deutérié. En accord avec cette interprétation, nous avons montré, à l'aide d'un acide deutérié à 90 % et d'une cellule dix fois plus longue, que le spectre dans la région ν(FH) n'est pas modifié, bien qu'il corresponde essentiellement à un mélange des formes FH...O, FH...FD...O et FD...FH...O. Ce résultat montre également qu'on ne peut attribuer les deux bandes à 3 700 et 3 030 cm^{-1} aux deux vibrations de valence symétrique et antisymétrique d'un complexe $\begin{matrix}FH\\FH\end{matrix}\!\!>O(CH_3)_2$. Quant aux

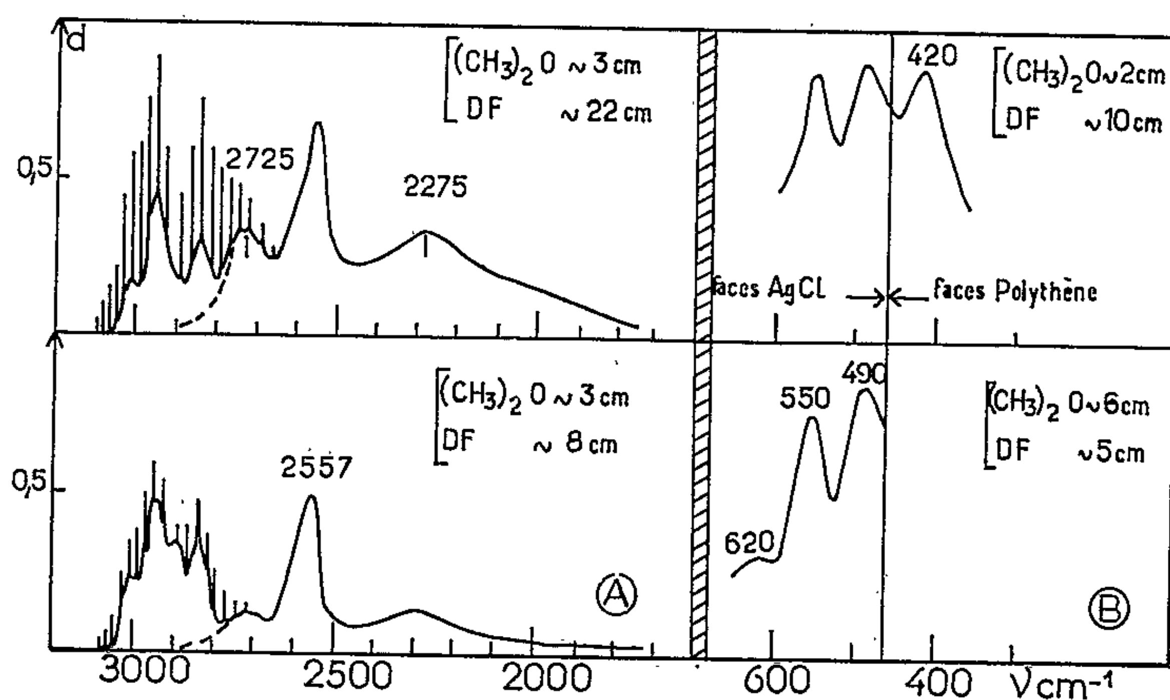


Fig. 2. — Spectres infrarouges de mélanges gazeux d'éther méthylique et de fluorure de deutérium.

A. Région de valence, cuve de 5 cm; B. Région des déformations, cuve de 50 cm. Teneur DF/HF ≃ 80-90 %.

Autres conditions expérimentales, *voir* la figure 1.

bandes de déformation δ(FH) et δ(FD) à 560 et 420 cm^{-1}, comme on peut l'attendre pour des complexes en chaîne, leur fréquence est inférieure à celle des polymères cycliques $(FH)_n$ ou $(FD)_n$.

La bande à 3 700 cm^{-1}, dans les mélanges FH + $(CH_3)_2O$, que nous attribuons à du complexe 1-2, persiste cependant, comme l'ont remarqué Millen et coll., avec une intensité faible, en gros excès d'éther. Le complexe 1-1 semble donc présenter également une absorption à cette fréquence : les auteurs précédents l'attribuent à la combinaison positive de la fréquence ν(FH...) avec celle de la vibration de la liaison hydrogène FH...O, la combinaison négative étant cause du faible épaulement vers 3 300 cm^{-1}. Selon ces mêmes auteurs, cette attribution serait confirmée par leur étude des mélanges de fluorure de deutérium et d'éther méthylique complètement deutérié. Dans ce cas, en effet, la combinaison positive bien que très faible apparaîtrait vers 2 770 cm^{-1}, soit à un écart de la bande principale voisin de celui observé avec le fluorure d'hydrogène ([1]).

Pour notre part, dans nos conditions d'étude, nous n'avons mis en évidence que la bande à 2 725 cm^{-1}, qui appartient au complexe 1-*n*. Il semblerait ainsi que les absorptions des complexes 1-1 et 1-*n*, confondues à 3 700 cm^{-1} avec l'acide hydrogéné, soient séparées avec l'acide deutérié, et qu'elles apparaissent respectivement vers 2 770 et 2 725 cm^{-1}.

(*) Séance du 31 mai 1965.

(1) J. ARNOLD et D. MILLEN, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 510.

(2) D. F. SMITH, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 1040 et *J. Mol. Spectr.*, 3, 1959, p. 473.

(*Laboratoire de Spectroscopie infrarouge, Département de Chimie physique, Faculté des Sciences de Bordeaux.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectres d'absorption, dans l'ultraviolet lointain, de l'oxyde de carbone et de l'azote solides à basse température.* Note (*) de M. **Jean-Yves Roncin** et Mme **Nicole Damany**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les auteurs ont étudié le quatrième groupe positif de l'oxyde de carbone solide pur et en matrice d'argon, ainsi que des bandes interdites de l'azote solide, à la température de l'hélium liquide. Les déplacements se font vers les faibles fréquences. Pour l'azote, les résultats semblent confirmer l'analyse de la série $w^1\Delta_u - X_1\Sigma_g^+$ du gaz proposée par Tanaka.

L'étude de CO et de N_2 solides dans la région de Schumann a déjà été abordée par Dressler [1], mais ses résultats sont fragmentaires surtout pour N_2, car la région spectrale était limitée à 1200 Å. Nous avons repris ce travail à l'aide de l'appareil qui nous a permis l'étude de l'absorption de la raie L_α de l'hydrogène atomique dans l'argon solide [2]. Nous avons cependant apporté des améliorations à l'étincelle initiée sous vide qui fournit le fond continu [3] : *a.* montage horizontal coaxial du point de vue

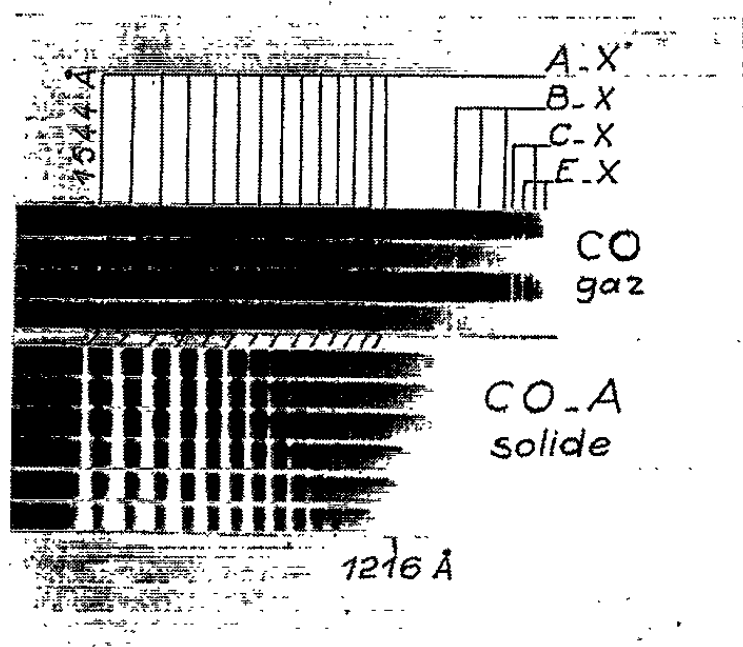


Fig. 1.

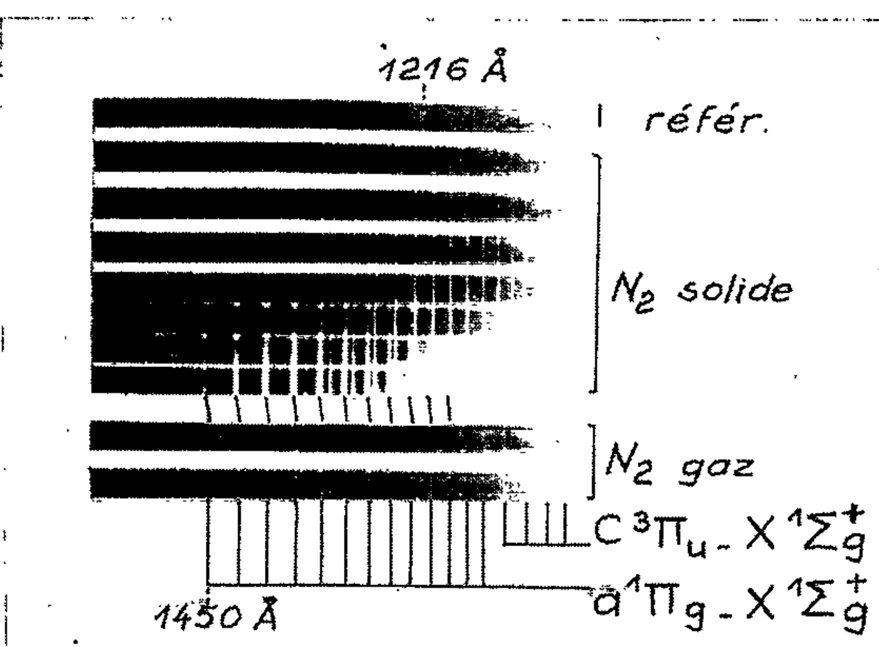


Fig. 2.

électrique et optique; *b.* refroidissement par eau de l'électrode, ce qui permet un rythme de cinq étincelles par seconde. Dans le montage optique actuel, le temps de pose est de 12 s avec du film Kodak SC 5.

Les bandes d'absorption, présentées figure 1, concernent la série $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ de CO. Les spectres du solide en matrice d'argon correspondent à des couches dont l'épaisseur croît de 5 000 à 12 000 Å. La dilution est d'environ 1 molécule de CO pour 500 atomes d'argon. Le tableau I donne la position et le déplacement par rapport au gaz de chaque terme de la série.

Les bandes de CO pur sont très élargies, et pour $v' = 0, 1, 2, 3$ elles sont dédoublées. Pour les termes supérieurs, on ne distingue pas de séparation. Les termes non résolus sont déplacés d'une quantité quasi constante, les termes dédoublés le sont plus fortement.

Par contre, dans le cas de CO dans l'argon, les bandes sont plus fines, on n'observe pas de dédoublement, et chaque terme est déplacé d'une quantité constante. L'environnement d'argon perturbe donc peu la molécule de CO et n'entraîne qu'une simple translation de la courbe d'énergie potentielle de l'état $A^1\Pi$, alors que le cristal de CO perturbe assez les molécules pour provoquer un déplacement non constant et un dédoublement des termes les plus intenses.

TABLEAU I.

$v'' = 0$.	CO gaz (4).		CO solide pur.			CO — A.	
v'.	λ (Å).	ν (cm⁻¹).	ν.	ν_{moy}.	Δν.	ν.	Δν.
0	1544	64 760	63 900 / 64 100	64 000	—760	64 200	—560
1	1510	66 230	65 380 / 65 800	65 590	—640	65 660	—570
2	1477	67 680	66 970 / 67 400	67 180	—500	67 090	—590
3	1447	69 090	68 630 / 68 870	68 750	—340	68 500	—590
4	1419	70 470	70 080	–	—390	69 890	—580
5	1392	71 810	71 470	–	—330	71 210	—600
6	1368	73 120	72 760	–	—360	72 520	—600
7	1344	74 400	74 030	–	—370	73 800	—600
8	1322	75 640	75 310	–	—330	75 040	—600
9	1301	76 840	76 520	–	—320	76 240	—600
10	1282	78 000	77 670	–	—330	77 390	—610
11	1263	79 140	78 750	–	—390	78 550	—590
12	1246	80 240	–	–	–	79 670	—570

Les systèmes de bandes de N_2, situés dans la région de Schumann, correspondent tous à des transitions interdites et sont très faibles; il faut donc former des couches de plusieurs milliers d'angströms pour commencer à observer des bandes dans le solide. C'est pourquoi nous n'avons pas pu étudier N_2 dans l'argon, les dépôts formés devenant diffusants avant qu'aucune bande n'apparaisse.

Sur la figure 2, les spectres de N_2 solide correspondent à des épaisseurs croissant de 3 500 à 50 000 Å. Le tableau II donne la position et l'écart par rapport au gaz des termes des deux séries qui existent dans le solide.

Le comportement de N_2 est différent de celui de CO, puisque les termes de la série de Lyman-Birge-Hoppfield apparaissent tous déplacés d'une quantité quasi constante. De plus, les bandes sont moins larges que celles de CO et aucune ne se dédouble. Par ailleurs, on constate la présence de 17 termes d'une autre série, qui sont très fins, et dont les intensités restent importantes même pour les termes supérieurs.

TABLEAU II.

$v''=0$.	$a^1\Pi_g - X^1\Sigma_g^+$ (bandes L. B. H.).				$w^1\Delta_u - X^1\Sigma_g^+$.			
	N_2 gaz (5).		N_2 solide.		N_2 gaz (6).		N_2 solide.	
v'.	λ (Å).	ν (cm⁻¹).	ν.	Δν.	λ.	ν.	ν.	Δν.
0	1450	68 950	68 660	−290	−	71 740	−	−
1	1416	70 620	70 340	−280	1365	73 270	72 830	−440
2	1384	72 250	72 000	−250	1337	74 790	74 340	−450
3	1354	73 870	73 600	−270	1311	76 280	75 860	−420
4	1325	75 450	75 230	−220	1286	77 750	77 340	−410
5	1298	77 010	76 820	−190	1263	79 180	78 760	−420
6	1273	78 530	78 350	−180	1241	80 610	80 210	−400
7	1249	80 040	79 800	−240	1219	82 010	81 630	−380
8	1227	81 510	81 310	−200	1199	83 380	82 990	−390
9	1205	82 950	82 740	−210	1180	84 720	84 360	−360
10	1185	84 370	84 180	−190	1162	86 050	85 700	−350
11	−	−	−	−	1145	87 360	87 010	−350
12	−	−	−	−	−	88 640	88 320	−320
13	−	−	−	−	−	89 890	89 570	−320
14	−	−	−	−	−	91 130	90 850	−280
15	−	−	−	−	−	92 340	92 080	−260
16	−	−	−	−	−	93 530	93 280	−250
17	−	−	−	−	−	94 690	94 500	−190

Dressler avait signalé l'existence des trois premiers termes de cette série, qu'il attribuait à la transition $w^1\Delta_u - X^1\Sigma_g^+$, interdite dans le gaz. Tanaka vient d'analyser cette série dans le gaz (6) jusqu'au terme $v' = 11$. Nous avons calculé la position des suivants à l'aide de la formule qu'il donne. En admettant que la première bande observée correspond à $v' = 1$ (dans le gaz comme dans le solide les premiers termes sont très faibles), l'écart décroît lentement comme pour la série L. B. H. Tanaka signale que la série w — X n'apparaît que pour des pressions de gaz importantes, mais l'intensité augmente alors avec la pression plus vite que pour les autres séries. Ceci explique que nous les observions simultanément dans le solide. Cet auteur avait également envisagé d'attribuer la série à la transition $a^1\Pi_g - X^1\Sigma_g^+$, mais à partir du niveau de vibration $v' = 1$ de l'état de base. Or ceci est exclu à basse température; la présence de ces bandes dans le solide apporte donc un argument supplémentaire en faveur de l'identification qu'il a proposée.

(*) Séance du 31 mai 1965.

(1) K. DRESSLER, *J. Quant. Spect. Rad. Transf.*, 2, 1962, p. 683.
(2) J. Y. RONCIN, N. DAMANY et B. VODAR, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 96.
(3) H. DAMANY, J. Y. RONCIN et N. DAMANY, à paraître.
(4) Y. TANAKA, A. S. JURSA et F. LEBLANC, *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 862.
(5) Y. TANAKA, *J. Opt. Soc. Amer.*, 45, 1955, p. 663.
(6) Y. TANAKA, M. OGAWA et A. S. JURSA, *J. Chem. Phys.*, 40, 1964, p. 3690.

(*Laboratoire des Hautes Pressions du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Diffusivité thermique du sulfate de glycocolle en fonction de la température.* Note (*) de M. **Michel Remoissenet**, présentée par M. Jean Wyart.

La diffusivité thermique du sulfate de glycocolle monocristallin est étudiée en fonction de la température au voisinage du point de Curie. La méthode de mesure utilisée est une méthode de régime variable. Les résultats obtenus mettent en évidence une anomalie de diffusivité au voisinage du point de Curie.

Introduction. — Le sulfate de glycocolle $(NH_2CH_2CO_2H)_3H_2SO_4$ est un ferroélectrique qui présente une anomalie de chaleur spécifique [1] au voisinage du point de Curie ($T_C \# 48°C$). Le problème se pose de savoir si la conductivité thermique est modifiée au voisinage de ce point de transition, comme elle l'est pour d'autres ferroélectriques : titanate de baryum, titanate de plomb, zirconate de plomb [2]. Aussi avons nous mesuré la diffusivité thermique $D = K/c.\rho$ du sulfate de glycocolle : connaissant la chaleur spécifique c et la masse spécifique ρ, cette mesure peut nous permettre de calculer la conductivité thermique K.

Technique expérimentale. — La méthode de mesure de la diffusivité thermique dérivée de la méthode d'Angström utilise un flux thermique sinusoïdal à très basse fréquence, de pulsation ω. La mesure en régime permanent des amplitudes thermiques respectives T_1 et T_2 et de leur différence de phase φ, en deux points de l'échantillon distants de x, permet de déterminer la diffusivité thermique [[3], [4]] d'après

$$D = \frac{\omega x^2}{2\varphi \operatorname{Log} \frac{T_1}{T_2}}.$$

Le monocristal de sulfate de glycocolle [5] se présente sous la forme d'un parallélipipède ($e = 1,7$ mm; $L = 20$ mm; $l = 10$ mm) l'axe c étant perpendiculaire aux deux grandes faces. Il est placé entre une source à température variable et un puits de chaleur distants de L. La mesure est faite suivant un axe perpendiculaire à l'axe c.

La source constitue la charge d'un amplificateur de puissance attaqué par le signal électrique sinusoïdal fourni par un générateur électronique à très basse fréquence. Deux thermocouples de très faibles dimensions distants de $x = 6$ mm appuyés sur l'échantillon permettent la mesure de φ et de T_1 et T_2. Le système porte-échantillon-thermocouples est placé dans une enceinte régulée en température. La méthode permet d'éliminer l'influence des pertes thermiques.

Chaque série de mesures est faite pour une température déterminée, qu'on peut considérer comme uniforme dans la zone de mesure puisque les amplitudes maximales des variations de T_1 et T_2 sont de l'ordre de quelques dixièmes de degré centigrade. Deux séries de mesures ont été faites avec des périodes différentes : 10^3 et 8.10^2 s.

Résultats. — La figure 1 montre la variation de la diffusivité (suivant un axe perpendiculaire à l'axe *c*) en fonction de la température entre 20 et 65°C. La valeur absolue de la diffusivité à 25°C est de l'ordre de 3.10^{-3} cm²/s, la précision est de 10 %. L'erreur maximale (6 %) est commise sur la mesure de la distance x entre les deux thermocouples dont les dimensions ne sont pas négligeables. Mais dans les expériences

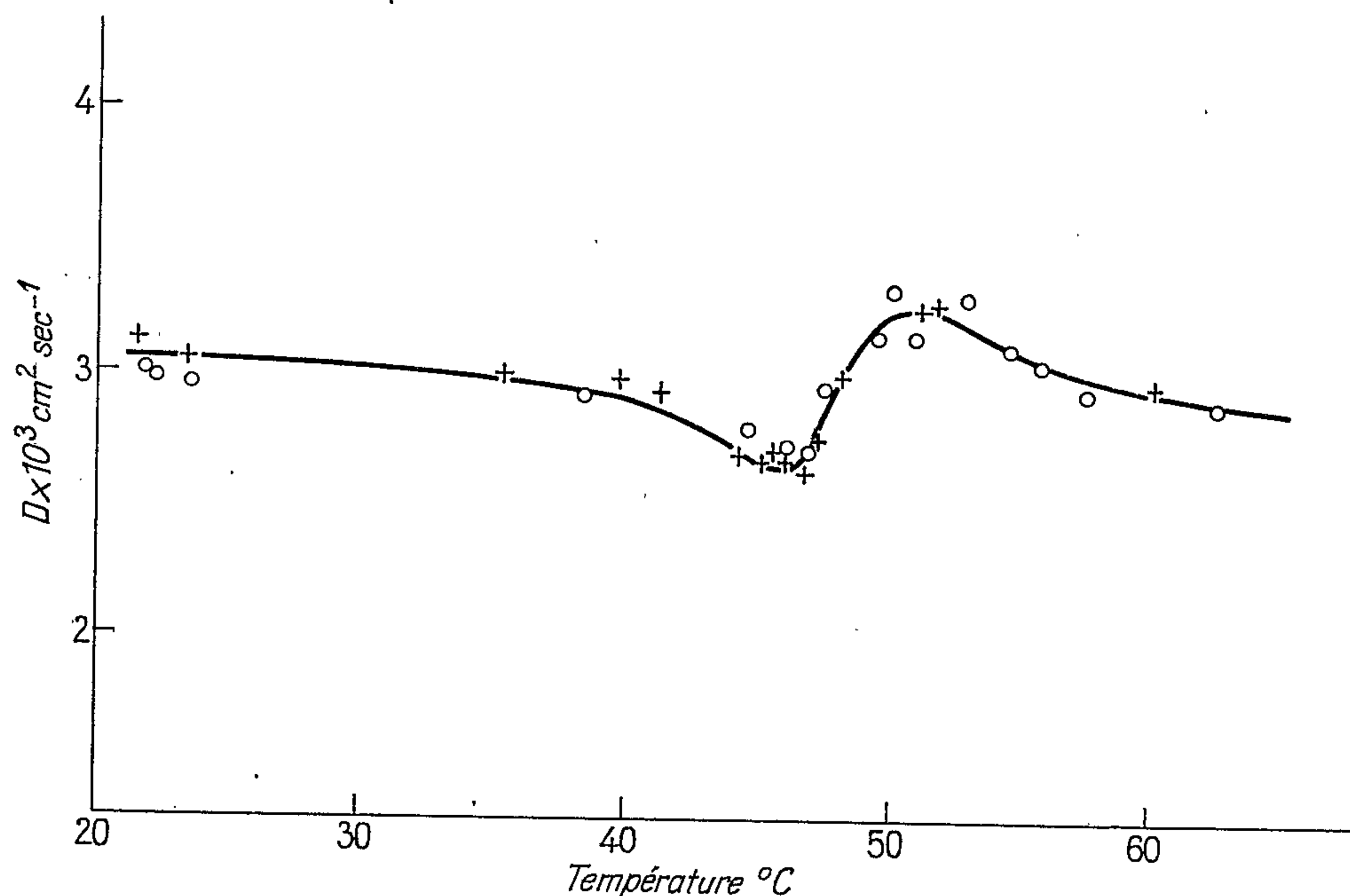


Fig. 1 — Diffusivité thermique du sulfate de glycocolle en fonction de la température. Points expérimentaux : +, période 10^3 s ; o, période 8.10^2 s.

qui sont faites sans déplacer les thermocouples, cette cause d'erreur disparaît lorsqu'on compare deux résultats entre eux, il est donc possible d'affirmer que les accidents de la courbe sont définis à mieux de 4 %. Au voisinage du point de Curie la courbe de diffusivité passe par un minimum puis par un maximum pour décroître à nouveau; entre 20 et 65°C sa pente moyenne est négative et vaut 5.10^{-6} cm²/s.°C. Cette anomalie rappelle celle présentée par la courbe de chaleur spécifique [1]. A partir des résultats que nous avons obtenus pour D et des résultats publiés pour la chaleur spécifique, il est possible de calculer la conductivité thermique K en faisant le produit $K = DC\rho$. La valeur obtenue de la conductivité thermique calculée à 25°C est $K_\perp = 5$ m.W/cm.°C. Les résultats bruts obtenus

de cette façon sont consignés sur la courbe (*fig.* 2). On y constate une légère anomalie au voisinage du point de Curie qui semble en accord avec les résultats obtenus sur d'autres ferroélectriques (²).

Mais comme les mesures de D d'une part et de *c* d'autre part n'ont pas été effectuées sur le même échantillon, il est difficile de discuter de façon approfondie les résultats relatifs à K.

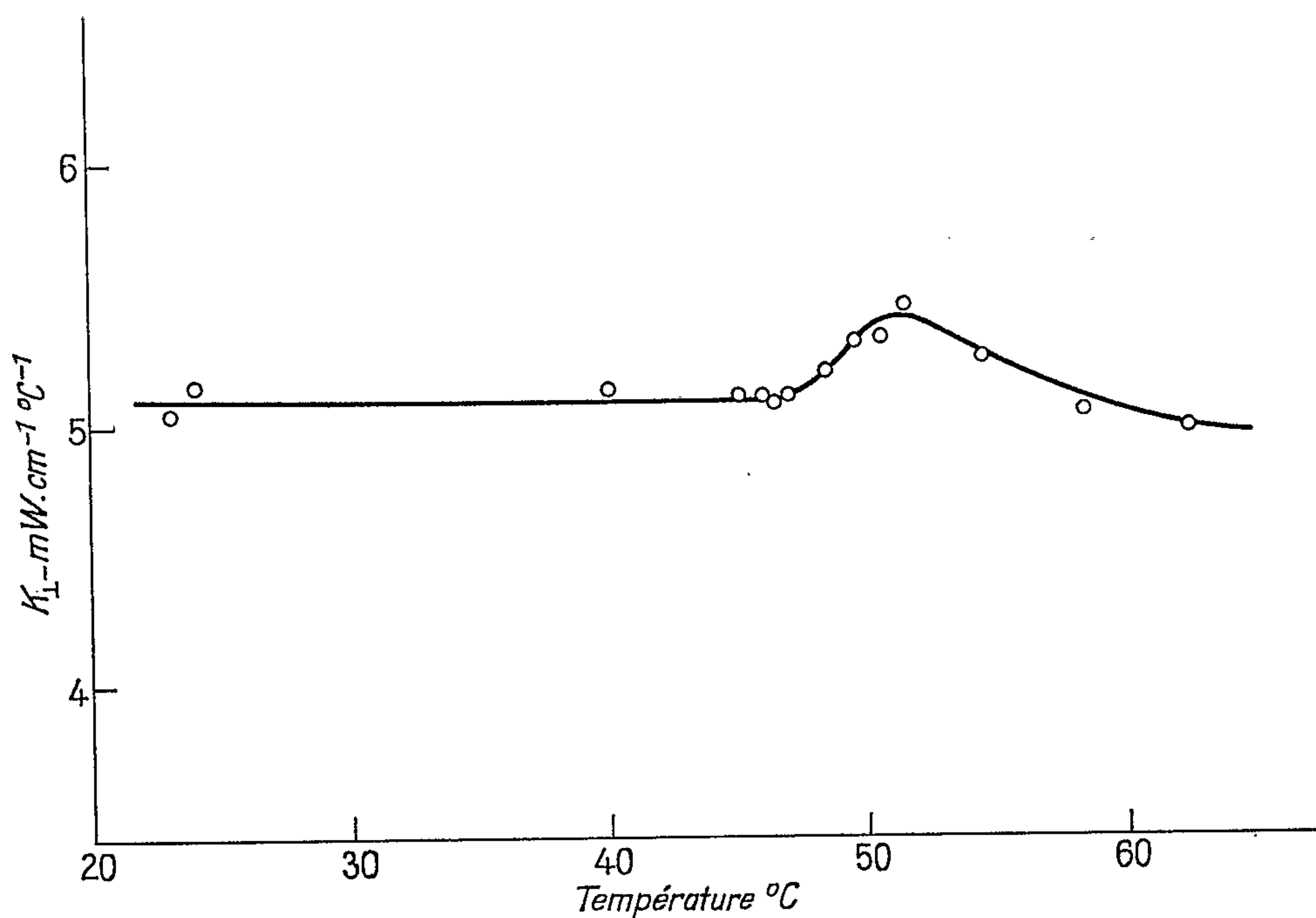


Fig. 2 — Conductivité thermique calculée du sulfate de glycocolle en fonction de la température.

Signalons toutefois qu'une publication récente (⁷) donne des résultats analogues bien qu'obtenus par une mesure directe de K. La valeur mesurée (7 mW/cm.°C) est différente de la valeur que nous avons calculée (5 mW/cm.°C). Mais il faut remarquer que les mesures ont été faites (⁷) sur des monocristaux différents et en présence d'un champ électrique alternatif superposé.

(*) Séance du 10 mai 1965.

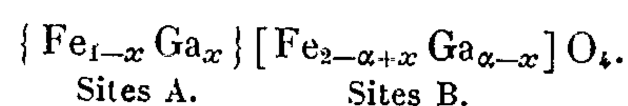
(¹) S. Hoshino, T. Mitsui, F. Jona et R. Pepinsky, *Phys. Rev.*, 115, 1959, p. 323.
(²) I. Yosida, *J. Phys. Soc. Japan*, 15, n° 12, 1960, p. 2111-2119.
(³) H. S. Carslaw et J. C. Jaeger, *Conduction of heat in solids*, Clarendon Press, 1959.
(⁴) J. C. Perron, *Thèse*, Paris, 1960.
(⁵) Le monocristal nous a été fourni par M. Hadni, Faculté des Sciences, Nancy.
(⁶) F. Jona et G. Shirane, *Ferroelectric Crystals*, Pergamon Press, 1962.
(⁷) E. N. Dimarova et Yu. M. Poplavko, *Soviet Physics-Solid State*, 6, n° 9, 1965. p. 2293.

(*Laboratoire de Physique, Faculté des Sciences, 2, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Étude d'un spinelle fer gallium par diffraction de neutrons.* Note (*) de M. **Andrzej Oleś**, présentée par M. Francis Perrin.

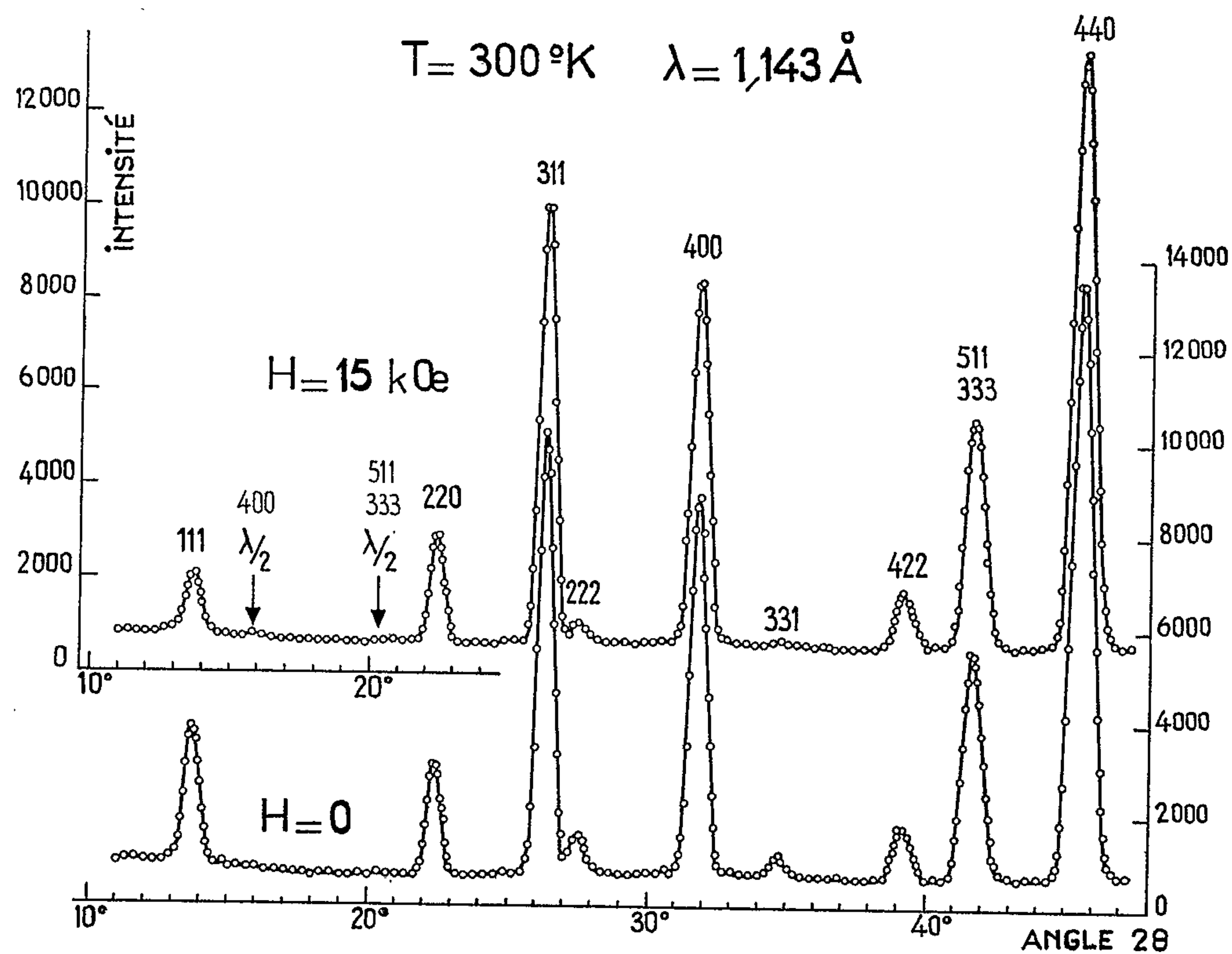
Par diffraction de neutrons on a pu préciser la structure nucléaire du spinelle $Fe_{1,9}Ga_{1,1}O_4$ (degré d'inversion et position des atomes d'oxygène) ainsi que la structure magnétique. C'est un ferrimagnétique normal dont les valeurs des moments magnétiques des atomes en sites A et B ont pu être précisées.

La formule générale des spinelles $Fe_{3-\alpha}Ga_{\alpha}O_4$ peut s'écrire



$$\{Fe_{1-x}Ga_x\}[Fe_{2-\alpha+x}Ga_{\alpha-x}]O_4.$$

Sites A. Sites B.



Spectre de $Fe_{1,9}Ga_{1,1}O_4$ obtenus avec et sans champ magnétique.

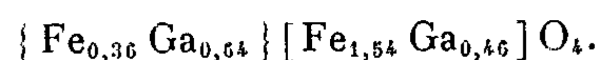
Les résultats de l'analyse aux rayons X de Lensen [1] ne donnent que des indications générales sur la répartition des ions Fe et Ga dans les sites A et B.

Le problème a été repris sur le spinelle $Fe_{1,9}Ga_{1,1}O_4$ au moyen de la diffraction de neutrons.

Les rayons X montrent, pour l'échantillon utilisé, l'existence d'une phase unique, de type spinelle, de paramètre $a = 8{,}377$ Å. La température de Curie ($T_c = 470^\circ K$) déterminée par des mesures magnétiques est au-dessus de l'ambiante. Dans ces conditions, les intensités des raies de diffraction des neutrons à température ordinaire ont donc à la fois une composante nucléaire et une composante magnétique. Pour éliminer cette dernière, il suffit, en supposant qu'on ait affaire à un ferrimagnétique simple, d'appliquer un champ magnétique H, parallèle au vecteur de diffusion, et d'intensité suffisante pour obtenir la saturation. Le spectre obtenu dans ces conditions se réduit alors au spectre de diffraction nucléaire. La figure donne une partie des deux spectres obtenus avec H = o et H = 15 kOe. Un spectre obtenu à 550°K, donc au-dessus de T_c, confirme que les intensités des raies obtenues avec H = 15 kOe sont bien uniquement nucléaires.

On en déduit les valeurs : $u = 0{,}3802 \pm 0{,}0002$ pour le paramètre de l'oxygène et $x = 0{,}64 \pm 0{,}01$.

La répartition des atomes est donc



$$\{Fe_{0,36}\,Ga_{0,64}\}\,[Fe_{1,54}\,Ga_{0,46}]\,O_4.$$

Le tableau I permet de comparer les intensités observées et calculées en prenant pour amplitude de diffusion du gallium, $0{,}72.10^{-12}$ cm [2]. Les intensités observées ont été évaluées en barns par comparaison avec un étalon de nickel.

TABLEAU I.

Valeurs observées et calculées des facteurs de structure (en barns).

h, k, l.	jF^2_{obs}.	jF^2_{calc}.
1 1 1	111	103
2 2 0	506	489
3 1 1	3231	3169
2 2 2	142	120
4 0 0	4159	4160
3 3 1	46	17
4 2 2	970	973
5 1 1 / 3 3 3	5325	5295
4 4 0	18077	18320
5 3 1 / 4 4 2	790	615
6 2 0	860	926
5 3 3 / 6 2 2	364	348

Le facteur $R = \sum |jF^2_{obs} - jF^2_{calc}| / \sum jF^2_{obs}$ vaut 0,020.

A partir d'un spectre à la température de l'hélium liquide, on peut alors déterminer les intensités d'origine magnétique à 4,2°K. Le meilleur accord est obtenu pour une structure ferrimagnétique simple [3] avec

pour moments magnétiques par atome sur les sites A et B :

$$M_A = (1,8 \pm 0,2)\,\mu_B, \qquad M_B = (3,3 \pm 0,4)\,\mu_B$$

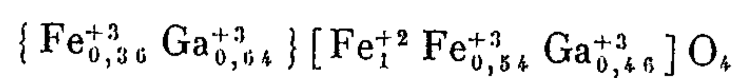
Le tableau II compare les F^2 observés et calculés [le facteur de forme magnétique utilisé est celui de la référence (4)].

TABLEAU II.

Valeurs observées et calculées des facteurs de structure magnétique (en μ_B^2).

$h, k, l.$	$j\,F^2_{obs}$.	$j\,F^2_{calc}$.
1 1 1	1 172	1 368
2 2 0	217	207
3 1 1	268	276
2 2 2	2 859	2 873
4 0 0	5 535	4 489
3 3 1	1 375	1 368

Les valeurs des moments obtenues sont en accord avec la répartition d'ions



$$\{Fe^{+3}_{0,36}\,Ga^{+3}_{0,64}\}\,[Fe^{+2}_{1}\,Fe^{+3}_{0,54}\,Ga^{+3}_{0,46}]\,O_4$$

pour laquelle le calcul donne

$$M_A = 1,8\,\mu_B, \qquad M_B = 3,35\,\mu_B.$$

Une structure où le fer bivalent occuperait les sites A est à exclure car elle donnerait $M_A = 1,44\,\mu_B$, et la préférence du Fe^{+3} pour les sites A est un fait d'expérience (*cf.* Fe_3O_4).

(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) M. LENSEN, *Ann. Chim.*, 4, 1959, p. 891.
(2) G. ARNOLD et N. NERESON, *Phys. Rev.*, 131, 1963, p. 2098.
(3) L. NEEL, *Ann. Phys.*, 3, 1948, p. 137.
(4) V. SCATTURIN, L. CORLISS, N. ELLIOTT et J. HASTINGS, *Acta Cryst.*, 14, 1961, p. 19.

(*S.P.S.R.M., Centre d'Études nucléaires de Saclay, France.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Spectres d'absorption infrarouge en phase solide* (I *et* II), *des vibrations fondamentales du cyclohexane.* Note (*) de M. **Alain Le Roy**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'étude des phases I et II (entre 77 et 300°K) du spectre d'absorption infrarouge du cyclohexane solide est faite entre 3 000 et 400 cm^{-1}. Le solide I (haute température) donne un spectre semblable à celui du liquide. La phase II (basse température) présente respectivement quatre ou deux composantes pour les vibrations de symétrie E_u ou A_{2u} (couplage intermoléculaire : 3 à 4 cm^{-1}; levée de dégénérescence : 5 à 10 cm^{-1}). S'il s'agissait d'une phase monoclinique (7), la symétrie de la cellule unité correspondrait au groupe C_{2h}.

Une étude préliminaire du spectre d'absorption infrarouge avait été faite par Carpenter et Halford (1) pour les deux phases solides I et II du cyclohexane (transition : 186°K); les spectres sont analogues à celui du liquide. Nous avons repris cette étude avec un spectromètre Perkin-Elmer 125 pour des échantillons moins épais.

Les échantillons polycristallins de cyclohexane sont obtenus : 1° soit par refroidissement du liquide enfermé dans une cellule scellée (12 ou 25 μ); 2° soit par condensation de la vapeur à 77°K sur un disque de KBr placé dans la queue d'un cryostat à azote.

1. *Spectres et attribution des bandes observées.* — L'attribution des bandes et leur symétrie sont celles données dans la littérature [(3), (5), (6), (8)].

Dans le tableau I, nous rassemblons : ν_{gaz}, $\nu_{liquide}$, $\nu_{solide\,I}$, $\nu_{solide\,II}$, $k_m = \log_{10} T_0/T_{max}$, et la largeur à mi-hauteur $\Delta\nu(1/2)$.

Les figures montrent quelques-unes des structures de multiplets observés à 77°K (courbes en pointillé : liquide pur).

2. *Interprétation.* — L'application des règles de sélection au cristal moléculaire [(2), (9)] nécessite la connaissance du système cristallin et la symétrie du site de la molécule en phase solide. La symétrie de la « molécule isolée » est D_{3d}. Dans les deux phases solides, la vibration ν(C—C) à 802 cm^{-1} et la vibration de balancement de CH_2 à 1157 cm^{-1} (toutes deux de symétrie A_{1g} et très intenses en diffusion Raman), ne sont jamais apparues. La molécule occupe donc dans les deux phases un site de symétrie C_i, résultat en accord avec la précédente étude (1).

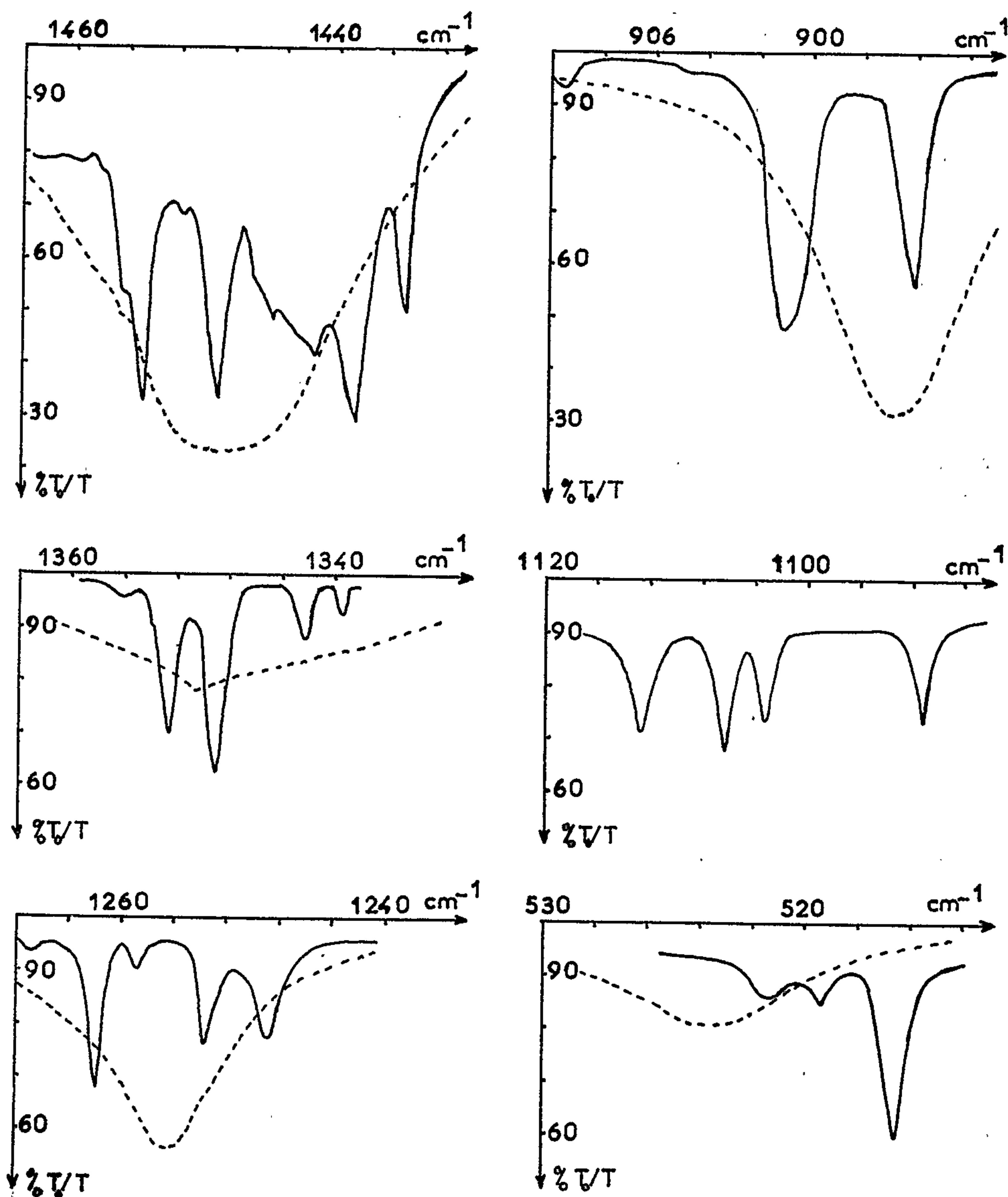
La phase I (haute température) est cubique, à face centrée (4) et le spectre du solide I identique à celui du liquide, par suite de la haute symétrie du cristal, ou de la liberté d'orientation de la molécule.

La structure de la phase II (basse température) est moins bien connue. Une étude récente aux rayons X (7) précise que la structure est, soit triclinique, soit monoclinique. La symétrie du site étant un sous-groupe du groupe de la cellule unité, nous proposons C_{2h} pour décrire la symétrie de la cellule unité. Dans cette hypothèse, les vibrations de symétrie A_{2u}

TABLEAU I.

ν_{gaz}.	$\nu_{liquide}$ pur.	$\nu_{solide\,I}$ (190°K).	$\nu_{solide\,II}$. 77°K.	k_m.	$\Delta\nu\frac{1}{2}$.	Mode de vibration et symétrie.
521	523,5	517,4	516,7	0,19	1,1	C—C—C déformation
–	–	–	519,6	0,05	–	A_{2u}
–	–	–	521,6	0,04	–	–
862	860,7	862,3	860,6	0,33	2,2	C—C valence
–	–	–	862,8	0,43	1,8	E_u
–	–	–	863,8	0,45	1,5	–
–	–	–	864,8	0,11	–	–
905	896,8	900,6	896,6	0,23	1,1	CH_2 rotation plane
–	–	–	900,7	0,30	1,8	A_{2u}
–	–	–	1 091,0	0,11	1,4	–
–	–	–	1 103,0	0,11	1,2	–
–	–	–	1 105,2	0,17	1,2	–
–	1 113	–	1 112,6	0,12	1,6	C—C valence, A_{1u}
1 259	1 256	1 256	1 249,0	0,09	2,4	CH_2 balancement
–	–	–	1 253,2	0,09	1,3	E_u
–	–	–	1 259,0	0,02	–	–
–	–	–	1 262,2	0,15	1,0	–
–	–	–	1 266,0	–	–	–
1 342	1 350	1 351	1 339,3	–	–	CH_2 torsion
–	–	–	1 342,2	0,04	1,2	E_u
–	–	–	1 348,2	0,20	1,7	–
–	–	–	1 352,6	0,15	1,5	–
–	–	–	1 355,2	–	–	–
1 455	1 449	1 446	1 435,2	0,28	1,5	CH_2 déformation
–	–	–	1 439,0	0,54	2,4	$E_u + A_{2u}$
–	–	–	1 442,2	0,37	–	–
–	–	–	1 445,8	0,27	–	–
–	–	–	1 449,2	0,46	2,6	–
–	–	–	1 454,2	0,48	1,6	–
–	–	–	1 456,0	–	–	–
2 862	2 853,5	2 849	2 847	0,38	5	C—H valence
–	–	–	2 851	0,34	6	$E_u + A_{2u}$
–	–	–	2 867	–	–	–
–	–	–	2 880	–	–	–
–	–	–	2 890	0,11	–	–
–	–	–	2 903	0,21	–	–
–	–	2 899	2 899	0,24	–	–
–	2 912	2 906,5	2 907	0,27	–	C—H valence
–	–	2 920	2 919	0,84	–	$E_u + A_{2u}$
2 932	2 930	2 938	2 938	0,61	–	–
–	–	–	2 934	0,32	–	–
–	–	–	2 952	–	–	–

sont dédoublées par couplage intermoléculaire; pour les vibrations de symétrie E_u, il y a levée de dégénérescence, puis couplage intermoléculaire, d'où apparition de quatre composantes; c'est ce que montrent les spectres entre 1500 et 500 cm^{-1}. L'hypothèse d'un groupe C_{2h} laisse prévoir l'apparition de vibrations de symétrie A_{1u}, inactives en Raman et en infrarouge pour la « molécule isolée ». Or, nous avons obtenu à 77°K (tableau I) deux raies à 1091,0 et 1112,6 cm^{-1}, et un doublet à 1105,2 et 1103,0 cm^{-1} au lieu d'une seule composante à 1113 cm^{-1} [observée en phase liquide et dans le solide II (1), et attribuée à la vibration totalement symétrique du cycle (1), (5)].



Une structure triclinique ne rendrait pas compte des dédoublements observés.

3. *Conclusion.* — Cette étude contribue à la connaissance de la structure et des forces d'interactions intermoléculaires de la phase basse température du cyclohexane solide.

(*) Séance du 31 mai 1965.

(1) G. B. Carpenter et R. S. Halford, *J. Chem. Phys.*, 15, 1947, p. 99.
(2) D. F. Hornig, *J. Chem. Phys.*, 16, 1948, p. 1063.
(3) M. Larnaudie, *Thèse*, Paris, 1953.
(4) Oda, X Sen 5, 1948, p. 26.
(5) D. A. Ramsay et G. B. B. M. Sutherland, *Proc. Roy. Soc. London*, A, 190, 1947, p. 245.
(6) R. S. Rasmussen, *J. Chem. Phys.*, 11, 1943, p. 249.
(7) M. Renaud, Communication privée.
(8) H. Takahashi et T. Shimanouchi, *J. Mol. Spectr.*, 13, 1964, p. 43.
(9) H. Winston et R. S. Halford, *J. Chem. Phys.*, 17, 1949, p. 607.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Faculté des Sciences, Paris.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure de l'anomalie de dispersion de solutions macromoléculaires colorées.* Note (*) de MM. **Henri Atlan** et **Marcel Klapisch**, présentée par M. Alfred Kastler.

Les auteurs comparent les dispersions anormales de deux solutions aqueuses, l'une d'éosine et l'autre d'hémoglobine. Ils constatent qu'au voisinage de bandes d'absorption de mêmes intensités les effets de dispersion anormale sont également du même ordre de grandeur.

Évoquant le rôle de la dispersion anormale dans les interactions de la lumière avec de grosses particules colorées (chlorelles, globules rouges) [(1), (2)], nous nous sommes demandé quel était l'ordre de grandeur de ce phénomène et dans quelle mesure il était licite d'en tenir compte ou de le négliger, lorsqu'on a affaire à des pigments qui sont des macromolécules.

En effet, dans ce cas, les propriétés absorbantes ne sont que sous la dépendance du groupement chromophore, petite partie de la molécule, alors que l'indice de réfraction est une propriété additive de *tous* les atomes constituant la molécule. La variation d'indice, liée à l'absorption du groupement chromophore, n'est-elle pas négligeable devant la dispersion normale du reste de la molécule, non absorbante ? Mais, on peut aussi considérer que la dispersion anormale est une relation absolument générale, liant la dispersion à l'absorption (relation de Ketteler-Helmholtz) (3); ceci implique que deux substances ayant des indices d'extinction égaux doivent avoir des anomalies de dispersion égales, quelle que soit la structure de leurs molécules. C'est pourquoi, nous avons tenté de mesurer la dispersion anormale d'une solution d'hémoglobine d'une part (P. M. = 68 000) et d'une solution d'éosine (P. M. = 880) de même densité optique, d'autre part.

Mesurer l'indice de réfraction de *solutions* dans leurs bandes d'absorption présente des difficultés car avec les méthodes habituelles on ne voit plus assez de lumière pour faire les mesures. La méthode a consisté à placer dans les bras d'un interferomètre de Michelson successivement :

1° deux cuves d'eau;

2° une cuve d'eau et une cuve contenant une solution d'éosine;

3° une cuve d'eau et une cuve contenant une solution d'hémoglobine.

On forme l'image des franges d'interférence en lumière blanche sur la fente d'entrée d'un spectrographe. Dans ces conditions, on obtient sur la plaque photographique, des franges dont l'incurvation traduit directement la courbe de dispersion de l'eau ou de la solution étudiée. La figure 1 montre la reproduction des spectres de ces franges. La dispersion anormale se manifeste par l'existence d'un point d'inflexion pour la longueur d'onde d'absorption maximale. On peut alors mesurer l'anomalie de disper-

sion $\delta(\nu - \nu_0)$ à partir de la variation δP de l'ordre d'interférence (voir *figure*) par la formule

$$\delta P = \frac{2e\delta(\nu - \nu_0)}{\lambda_0},$$

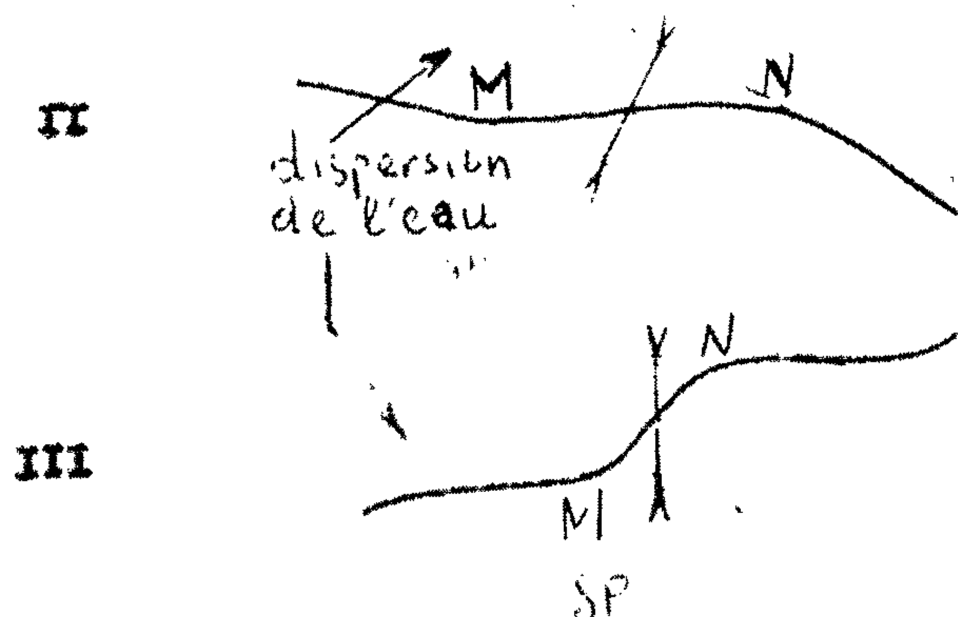
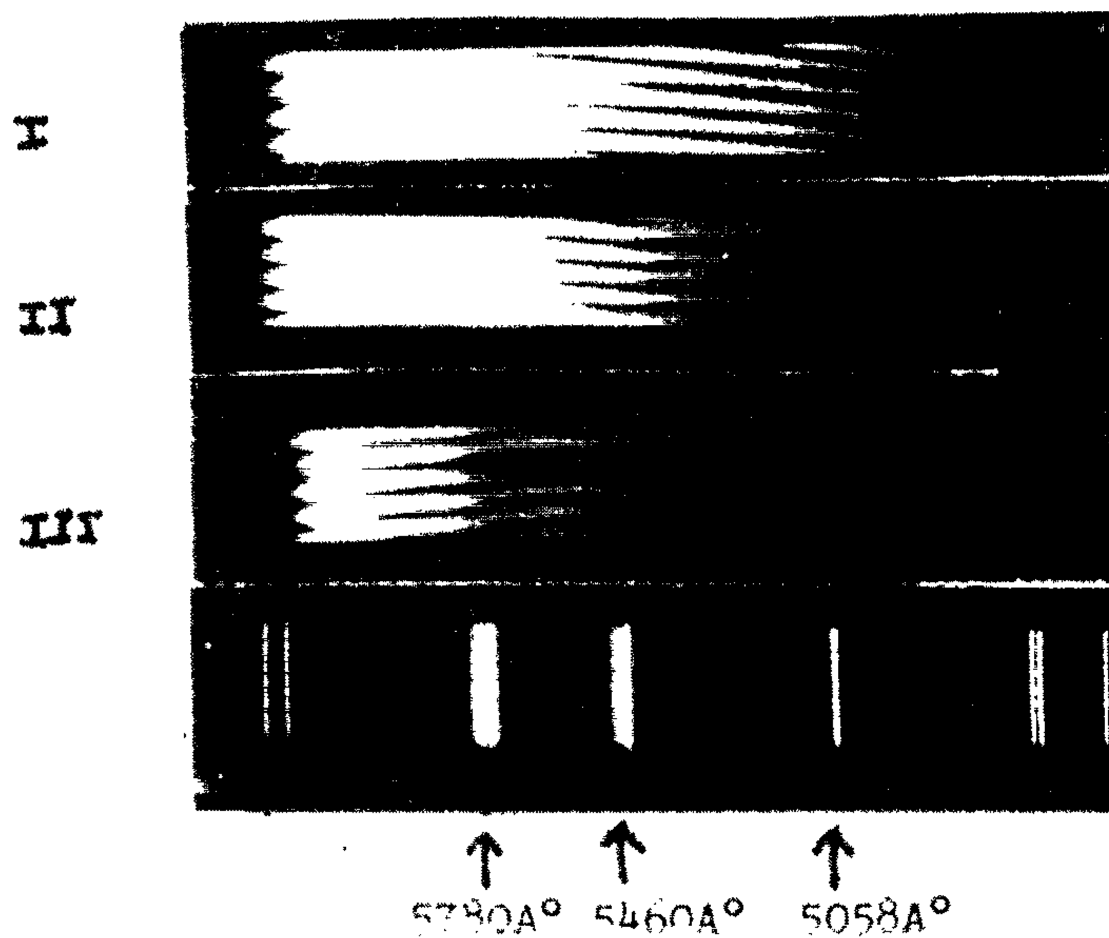


SCHÉMA DE LA DÉFORMATION DES FRANGES PAR RAPPORT À CELLES DE L'EAU.



I. Eau; II. Éosine; III. Hémoglobine.

où e est l'épaisseur de la cuve (ici 0,5 cm); λ_0, longueur d'onde d'absorption maximale; ν_0, indice de réfraction de la solution pour $\lambda = \lambda_0$.

$\nu(\lambda)$ est l'indice de réfraction mesuré au niveau des maximums et minimums M et N de la courbe de dispersion. Les deux solutions utilisées

avaient des concentrations telles que leurs indices d'extinction maximale χ_0 étaient égaux.

— Éosine : $\chi_0 = 2{,}3.10^{-5}$ pour $\lambda_0 = 5\,260$ Å; M et N correspondent respectivement à $\lambda = 5\,395$ et $5\,135$ Å, la précision étant de l'ordre de $\pm$ 20 Å.

— Hémoglobine : $\chi_0 = 2{,}5.10^{-5}$ pour $\lambda_0 = 5\,780$ Å; M et N correspondent respectivement à $\lambda = 5\,850$ et $5\,720$ Å, la précision étant de l'ordre de $\pm$ 35 Å.

(Dans le cas d'une bande d'absorption isolée, M et N correspondent théoriquement aux longueurs d'onde pour lesquelles $\chi = \chi_0/2$; en ce qui concerne l'éosine et l'hémoglobine ce n'est le cas, aux erreurs de mesure près que pour le point M situé du côté rouge des bandes d'absorption; le côté bleu est déformé par l'existence de bandes voisines.)

Dans ces conditions on observe des anomalies de dispersions égales :

Éosine : $\delta(\nu - \nu_0) = 2{,}6.10^{-5} \pm 1{,}3.10^{-5}$.

Hémoglobine : $\delta(\nu - \nu_0) = 2{,}4.10^{-5} \pm 1{,}2.10^{-5}$.

On en conclut :

1° que les anomalies de dispersion de deux solutions, l'une d'éosine, l'autre d'hémoglobine, de mêmes indices d'extinction maximale sont du même ordre de grandeur alors que les poids moléculaires sont dans un rapport 77;

2° qu'elles sont égales, aux erreurs de mesure près, à l'indice d'extinction maximale, en accord avec la théorie et les formules de Ketteler-Helmholtz.

Comme la concentration du pigment dans les particules est beaucoup plus élevée que dans les solutions que nous avons étudiées, et comme il existe des bandes d'absorption plus intenses (bande de Soret de l'hémoglobine : 4 200 Å), l'anomalie de dispersion y est relativement importante (de l'ordre de 2.10^{-2} pour des globules rouges, dans la bande de Soret) : une théorie précise de la diffusion de la lumière par de telles particules devra donc en tenir compte.

(*) Séance du 31 mai 1965.

(1) P. LATIMER, *Plant Physiology*, 34, n° 3, 1959, p. 193-199.
(2) H. ATLAN, *J. Chim. phys.*, 61, 1964, p. 1336.
(3) G. BRUHAT, *Optique*, Masson, Paris, § 236.

(*Laboratoire de Biophysique*
de la Faculté de Médecine de Paris
et *Laboratoire Aimé Cotton C. N. R. S., Bellevue, Seine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Interprétation statistique de la chaleur de vaporisation : formule simple de détermination de paramètres de l'interaction moléculaire.* Note (*) de MM. **Henry Brusset** et **Louis Kaiser**, transmise par M. Paul Pascal.

Une formule de détermination des paramètres de l'interaction moléculaire (ε^*, σ), dans les conditions de validité du modèle cellulaire est présentée. Pour une telle détermination, il suffit de connaître deux couples de valeurs de la chaleur de vaporisation et de la masse spécifique en phase liquide.

La méthode est précise, car on peut vérifier la constance des paramètres déterminés dans une large gamme de températures.

L'interprétation de l'interaction moléculaire par le modèle cellulaire [1] conduit [2] à l'intégrale de configuration ci-dessous :

$$\psi = 4\pi \int_0^{\frac{a}{2}} r^2 e^{-\frac{W(r)-W(0)}{k\Theta}}\, dr, \tag{1}$$

avec :

- k, constante de Boltzmann;
- Θ, température absolue;
- a, distance intermoléculaire moyenne;
- r, distance d'une molécule référée au centre de sa cellule;
- $W(r)$, énergie potentielle moyenne à la distance r;
- $W(o)$, énergie potentielle moyenne au centre de la cellule,

pour un champ moyen d'interaction $W(r)$ référé à $W(o)$ et d'expression

$$W(r) - W(o) = Z\varepsilon^*\left[\left(\frac{r^*}{a}\right)^{12} l\left(\frac{r^2}{a^2}\right) - \left(\frac{r^*}{a}\right)^6 m\left(\frac{r^2}{a^2}\right)\right], \tag{2}$$

$$W(o) = Z\varepsilon^*\left[\left(\frac{r^*}{a}\right)^{12} - 2\left(\frac{r^*}{a}\right)^6\right], \tag{3}$$

où les paramètres caractéristiques de l'interaction (ε^*, r^*) sont tels que pour la distance intermoléculaire r^* l'énergie potentielle d'interaction est minimale et de valeur absolue ε^*. Chaque molécule est entourée de Z molécules voisines et les fonctions l et m s'écrivent, avec $y = (r/a)^2$

$$l(y) = (1 + 12y + 25{,}2y^2 + 12y^3 + y^4)(1-y)^{-10} - 1, \tag{4}$$

$$m(y) = (1+y)(1-y)^{-4} - 1. \tag{4'}$$

Soit un équilibre thermodynamique entre une phase liquide et une phase gazeuse. Caractérisons la phase liquide par son énergie libre A_L, qu'on écrit souvent [2] :

$$A_L = -Nk\Theta\left[1 + L\psi - \frac{1}{2}\frac{W(o)}{k\Theta} + Lj\right] \tag{5}$$

en appelant j la fonction de partition interne, N étant le nombre d'Avogadro.

En formant l'énergie interne par application de l'expression de Gibbs-Helmholtz et, tenant compte de la contribution de translation $(3/2)k\Theta$, la simple addition du produit Pv_L de la pression P par le volume particulaire en phase liquide v_L fait apparaître l'enthalpie molaire en phase liquide H_L, de la forme

(6) $$H_L = \frac{3}{2} N k \Theta + N k \Theta^2 \left[\frac{\partial}{\partial \Theta} L\psi \right]_{v_L} + \frac{1}{2} N W(o) + U^{(j)} + P v_L,$$

(6') $$U^{(j)} = N k \Theta^2 \left(\frac{\partial L j}{\partial \Theta} \right)_{v_L}.$$

Transformons le terme configurationnel qui s'écrit, compte tenu de (1),

(7) $$N k \Theta^2 \frac{\displaystyle\int_0^{\frac{a}{2}} r^2 \frac{W(r) - W(o)}{k\Theta^2} e^{-\frac{W(r)-W(o)}{k\Theta}} dr}{\displaystyle\int_0^{\frac{a}{2}} r^2 e^{-\frac{W(r)-W(o)}{k\Theta}} dr} = N \left[\overline{W(r) - W(o)} \right].$$

Il s'agit rigoureusement d'une valeur moyenne $\overline{W(r) - W(o)}$ de $W(r) - W(o)$ prise dans la suite continue des valeurs de la fonction $r^2 e^{-[W(r)-W(o)]/k\Theta}$. En se référant à la variable indépendante r, on est en présence de la valeur moyenne $\overline{W(r) - W(o)}$ pour toutes les distances radiales possibles d'une molécule dans sa cellule. Ce déplacement isotrope d'une particule le long d'un rayon peut être analysé comme le mouvement de l'oscillateur harmonique isotrope classique ([3]).

Selon le principe de l'équipartition, on a donc

(8) $$N \left[\overline{W(r) - W(o)} \right] = \frac{3}{2} N k \Theta.$$

La phase gazeuse supposée parfaite ($Pv_G = k\Theta$), son enthalpie molaire H_G est toute classique :

(9) $$H_G = \frac{5}{2} N k \Theta + U^{(j)}.$$

Opérons dans (3) le changement de variable :

$$\left(\frac{r^*}{a} \right)^3 = \left(\frac{v^*}{v_L} \right)$$

qui définit v^* et insérons des considérations théoriques ([5]) qui tiennent compte de l'influence des molécules lointaines, le réseau étant supposé cubique à faces centrées. Et, utilisant (6), (7), (8), (9), comme le volume molaire en phase liquide est négligeable devant celui de la phase gazeuse et que les contributions internes $U^{(j)}$ présentent la même valeur dans les deux phases, si elles sont à la même température, la chaleur molaire de vaporisation Λ prend la forme suivante :

(10) $$\Lambda = H_G - H_L = -\frac{Nk}{2}\Theta - \frac{NZ\varepsilon^*}{2} \left[1{,}01 \left(\frac{v^*}{v} \right)^4 - 2{,}41 \left(\frac{v^*}{v} \right)^2 \right].$$

Transformons l'expression (10) au moyen de l'équation

$$\varphi(\sigma) = 0 \tag{11}$$

qui définit le diamètre de collision σ des molécules et qui utilise la fonction φ explicitée selon le potentiel $\varphi(r)$ de Lennard-Jones et Devonshire :

$$\varphi(r) = \varepsilon^* \left[\left(\frac{r^*}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r^*}{r} \right)^{6} \right]. \tag{12}$$

D'après (10), (11), (12), on a rigoureusement, à la suite de calculs introduisant la masse spécifique μ en phase liquide, l'expression proposée :

$$\Lambda = -\frac{1}{2} N k \Theta - \frac{1}{2} Z \frac{N^3}{M^2} \varepsilon^* \sigma^6 \left[1{,}01 \left(\frac{N\sigma^3}{M} \right)^2 \mu^4 - 2{,}41 \mu^2 \right], \tag{13}$$

où M est la masse molaire.

La variation de la chaleur de vaporisation se réduit à celle d'une fonction simple de la masse spécifique.

Par l'expression (13), la connaissance de la variation expérimentale avec la température de la chaleur de vaporisation et de la masse spécifique en phase liquide conduit à une détermination précise des paramètres d'interaction (ε^*, σ), dans les conditions de validité du modèle cellulaire. En effet, la constance des paramètres est ici constatée à travers une gamme de températures, ce qui constitue un critère de validité.

Par l'insertion de σ, les variables sont rattachées aux données de la compressibilité : ceci permettra de présenter une double vérification expérimentale de (13) en observant l'accord simultané de cette expression avec l'ensemble des variables Λ, μ et avec un réseau complet d'isothermes de compressibilité (second coefficient du viriel).

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) J. E. Lennard-Jones et A. F. Devonshire, *Proc. Roy. Soc.*, A, 163, 1937, p. 53; A, 165, 1938, p. 1.

(2) I. Prigogine et G. Garikian, *Physica*, 16, n° 3, 1950, p. 240.

(3) Différemment, et par des considérations moins formelles reposant sur des comparaisons d'ordres de grandeurs, Fowler et Guggenheim (4) en viennent également à la possibilité d'envisager le déplacement moléculaire présenté.

(4) R. H. Fowler et E. A. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics*, Cambridge, University Press, 1960, p. 349.

(5) J. E. Lennard-Jones et A. E. Ingham, *Proc. Roy. Soc.*, A, 107, 1925, p. 636.

(Centre de Recherches de Chimie,
École Centrale des Arts et Manufactures,
1, rue Montgolfier, Paris, 3e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Conductibilité du perchlorate de potassium dans des mélanges eau-dioxanne à 25°C.* Note (*) de MM. **Raymond Bury** et **Jean-Claude Justice** présentée par M. Georges Champetier.

La conductibilité du perchlorate de potassium a été mesurée à 25°C dans des mélanges eau-dioxanne couvrant un domaine de constantes diélectriques allant de 78,54 à 15,70.

Les résultats expérimentaux, exploités à l'aide de l'équation de Fuoss-Onsager, ont permis de déterminer les conductibilités équivalentes dans chaque mélange et de calculer les constantes d'association.

Cette étude a été comparée avec celles précédemment faites sur le nitrate et le chlorure de potassium.

Le perchlorate de potassium présente dans l'eau des anomalies encore plus prononcées que le nitrate de potassium [1].

Nous avons étudié ce sel dans des mélanges eau-dioxanne et comparé les résultats relatifs au nitrate et au chlorure de potassium [2]. Les symboles, unités et fonctions théoriques sont ceux employés dans la monographie de Fuoss et Accascina [3]; la méthode et le montage expérimental utilisés pour ce présent travail ont été décrits par de nombreux auteurs.

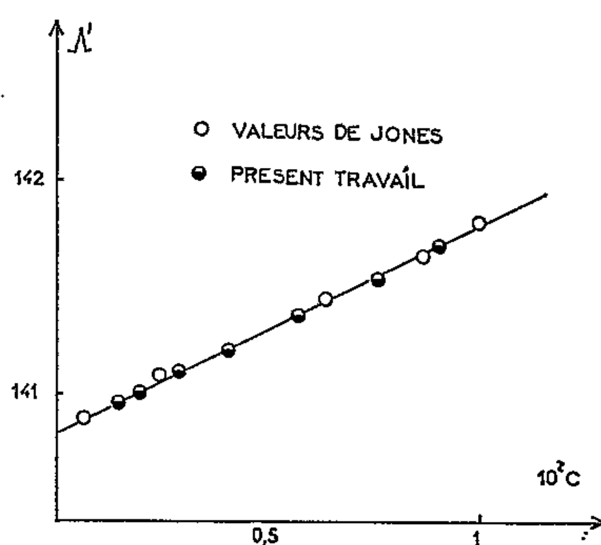


Fig. 1.

Le perchlorate de potassium, recristallisé cinq fois dans de l'eau de conductibilité, est séché sous vide à 250°C et conservé dans un dessiccateur. La comparaison de nos mesures de conductibilité dans l'eau avec celles obtenues par Jones [4] a été admise comme critère de pureté du sel. La grandeur portée en abscisse (*fig.* 1) est calculée par la relation

$$\Lambda' = \Lambda + S c^{\frac{1}{2}} - E c \log C \tag{1}$$

à partir des valeurs expérimentales de Λ et C et d'une valeur approchée de Λ_0, nécessaire pour calculer les coefficients S et E.

La théorie de Fuoss-Onsager prévoit que la courbe

$$\Lambda' = \Lambda_0 + J c \tag{2}$$

TABLEAU I.

P = 0,00.	D = 78,54.	P = 40,20.	D = 44,40.	P = 54,50.	D = 32,70.	P = 61,30.	D = 27,10.	P = 63,50.	D = 25,30.
10^4 C.	Λ.	10^4 C.	Λ.	10^4 C.	Λ.	10^4 C.	Λ.	10^4 C.	Λ.
88,114	132,04	57,757	59,12	38,695	48,20	26,954	43,99	27,583	42,41
57,898	133,63	41,736	60,05	26,662	49,01	20,537	44,71	21,376	43,13
41,201	134,74	22,576	61,46	21,391	49,44	14,320	45,53	14,190	44,19
28,687	135,75	12,186	62,49	14,500	50,14	9,252	46,39	9,816	45,03
19,918	136,60	–	–	8,780	50,92	5,871	47,14	6,405	45,86

P = 65,70.	D = 23,50.	P = 69,90.	D = 20,10.	P = 72,10.	D = 18,30.	P = 74,05.	D = 16,80.	P = 75,30.	D = 15,70.
10^4 C.	Λ.	10^4 C.	Λ.	10^4 C.	Λ.	10^4 C.	Λ.	10^4 C.	Λ.
27,559	40,31	24,349	37,14	27,885	33,58	24,093	31,95	23,558	30,15
19,048	41,49	17,623	38,38	18,713	35,47	16,218	33,82	16,498	31,90
13,514	42,49	12,658	39,58	14,414	36,62	12,449	34,91	12,307	33,31
9,090	43,57	7,647	41,21	10,397	37,98	8,261	36,76	8,042	35,30
5,720	44,60	5,102	42,32	5,240	40,45	6,059	38,02	4,771	37,51

doit être une droite dont la pente J permet de calculer $\mathring{a}$ (5) et l'ordonnée à l'origine Λ_0 avec une grande précision. La valeur trouvée ($\mathring{a} = 1{,}80$ Å)

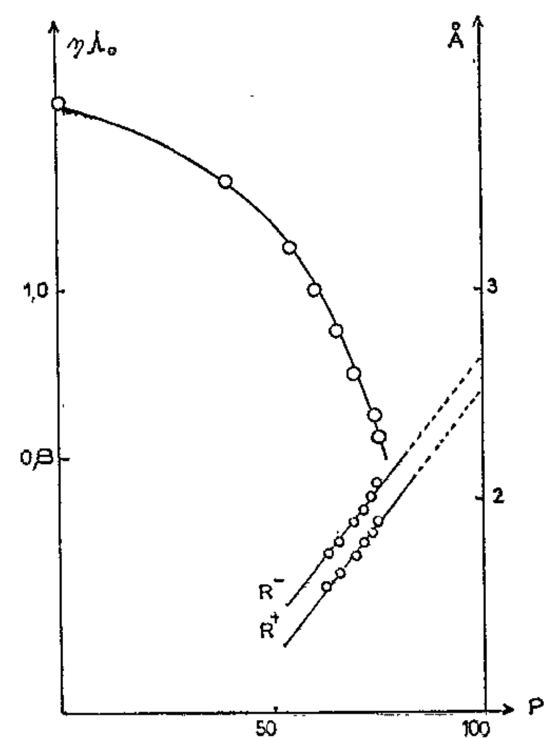


Fig. 2.

encore plus petite que pour le nitrate de potassium ($\mathring{a} = 2{,}10$ Å) est très inférieure à la somme des rayons cristallographiques.

Nous donnons dans le tableau I les valeurs des conductibilités équivalentes (P, pourcentage en poids de dioxanne; D, constante diélectrique).

Les résultats ont été analysés par un ordinateur I. B. M. 704 afin d'obtenir les paramètres Λ_0, a_J et K_A de l'équation Fuoss-Onsager (tableau II).

TABLEAU II.

D.	Λ_0.	$\mathring{a}_J$.	K_A.
78,54	140,82	1,80	–
44,40	65,41	2,50	–
32,70	53,74	4,20	–
27,10	49,99	3,90	–
25,30	49,26	5,00	15,3
23,50	48,42	5,60	25,2
20,10	46,93	6,20	76,4
18,30	46,10	6,40	112,1
16,80	45,51	7,70	235,0
15,70	44,82	8,30	268,7

Nous remarquons que $\mathring{a}_J$, distance minimale d'approche calculée à partir du terme J de l'équation (2) croît quand le mélange s'enrichit en dioxanne. Ceci est identique à ce qui a été obtenu pour les halogénures alcalins dans les mêmes mélanges ([6]).

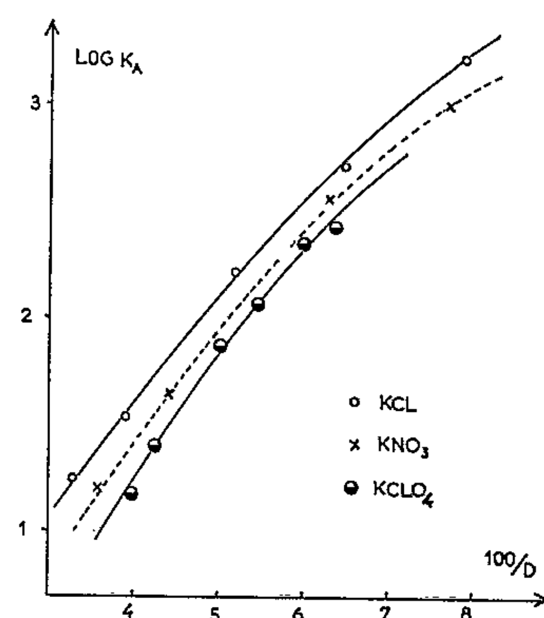


Fig. 3.

Nous avons représenté sur la figure 2 les variations du produit de Walden $\eta\Lambda_0$ avec la composition du mélange, ainsi que la variation du rayon de Stokes calculé à partir de la relation

$$R^{\pm} = \frac{0,8194 \cdot 10^{-8}}{\eta \Lambda_0^{\pm}},$$

où $\Lambda_0^{\pm}$ est la conductibilité équivalente ionique limite déterminée à l'aide du nombre de transport du cation dans l'eau et η la viscosité. L'extrapolation de ces courbes pour P = 100 % en dioxanne conduit à une somme de rayons hydrodynamiques $R^+ + R^- = 5,20$ Å proche de la somme des rayons cristallographiques (5,30 Å).

Afin de comparer les variations de la constante d'association de KCl ([2]), KNO_3 ([1]) et $KClO_4$, dans les mélanges eau-dioxanne, nous avons porté sur la figure 3 les courbes $\log K_A = f(1/D)$ pour ces trois sels.

D'après la théorie de Fuoss-Onsager, la constante d'association devant vérifier la relation

$$K_A = \left(\frac{4\pi N a^3}{3\,000}\right) \exp\left(\frac{e^2}{a DKT}\right),$$

(N, nombre d'Avogadro; K, constante de Boltzman), on devrait obtenir des droites.

En fait, comme cela a déjà été remarqué pour les halogénures alcalins, une courbure systématique est observée. On ne peut donc déterminer $\mathring{a}$ par cette relation.

Nous pouvons cependant faire les remarques suivantes :

— Pour un solvant de constante diélectrique donnée, la valeur de K_A passe toujours par un minimum a_m de $\mathring{a}$. Pour l'eau, $a_m = 2{,}38$ Å.

— Ce minimum a_m croît très vite lorsque la constante diélectrique diminue ($a_m = 5{,}20$ pour D = 36).

Par conséquent, on peut prévoir que, pour les mélanges dans lesquels la constante d'association est une grandeur mesurable par la conductibilité, c'est-à-dire dans le cas des constantes diélectriques inférieures à 35, plus les ions seront gros, plus faible sera l'association. Par contre dans l'eau, (D = 78,54); $a_m = 2{,}38$ Å) la règle sera inversée; quoique faible, l'association n'en sera pas moins toujours présente; elle se traduira dans l'équation de la conductibilité, par un terme négatif supplémentaire linéaire en C. Le terme J déterminé expérimentalement est trop petit et conduit à des valeurs de $\mathring{a}$ trop faibles : c'est ce que les résultats montrent pour le nitrate et le perchlorate de potassium.

(*) Séance du 31 mai 1965.

(1) M. Quintin et J. C. Justice, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5255.
(2) J. Lind et R. M. Fuoss, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 999.
(3) R. M. Fuoss et F. Accascina, *Electrolytic Conductance*, Interscience, New-York et Londres, 1959.
(4) J. H. Jones, *J. Amer Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 855.
(5) Réf. (3), p. 195.
(6) T. L. Fabry et R. M. Fuoss, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 971, *cf.* (3).

(*Laboratoire d'Électrochimie, Faculté des Sciences, 8, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

PHYSICOCHIMIE DES COUCHES MINCES. — *Mise en évidence de diagrammes de phase dans la synthèse de couches minces d'oxydes de cuivre par condensation de plasmas froids.* Note (*) de MM. **Guy Perny** et **Bernard Laville Saint-Martin**, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous montrons que la physicochimie de la condensation des plasmas froids sur des supports solides est justiciable de diagrammes d'équilibre particuliers, conditionnés par la composition des mélanges gazeux et notamment par les valeurs du champ réduit appliqué.

Lors d'études antérieures (1), nous avons montré que la formation préférentielle d'oxydule, de CuO ou de Cu par condensation de plasmas froids, dépendait de la composition chimique du mélange gazeux réactionnel et de la valeur du champ électrique appliqué.

Nous nous sommes attachés à déterminer, de manière précise, l'influence de $E^* = E/p\,[V.m^{-1}.Pa^{-1}]$ sur l'élaboration des couches, pour différentes compositions du plasma initiateur; dans la présente Note, nous nous limiterons à l'exposé des résultats relatifs à un seul mélange constitué par 71 % d'oxygène et 29 % d'argon, et nous comparerons ces résultats à ceux qui correspondent aux deux compositions suivantes : 50 % O_2-50 % A (2) 100 % O_2 (3).

D'une étude à l'autre, tous les autres paramètres ont été maintenus constants et en particulier : pression initiale, 10^{-1} torr, géométrie du condensateur de décharge constante, supports optiquement plans en silice fondue, position des supports à la limite de l'espace sombre de Crookes et de l'espace négatif.

La constitution chimique des dépôts a été déterminée par microdiffraction électronique. Le rendement du procédé est concrétisé par les variations, en fonction du champ réduit E^*, de l'épaisseur e des dépôts.

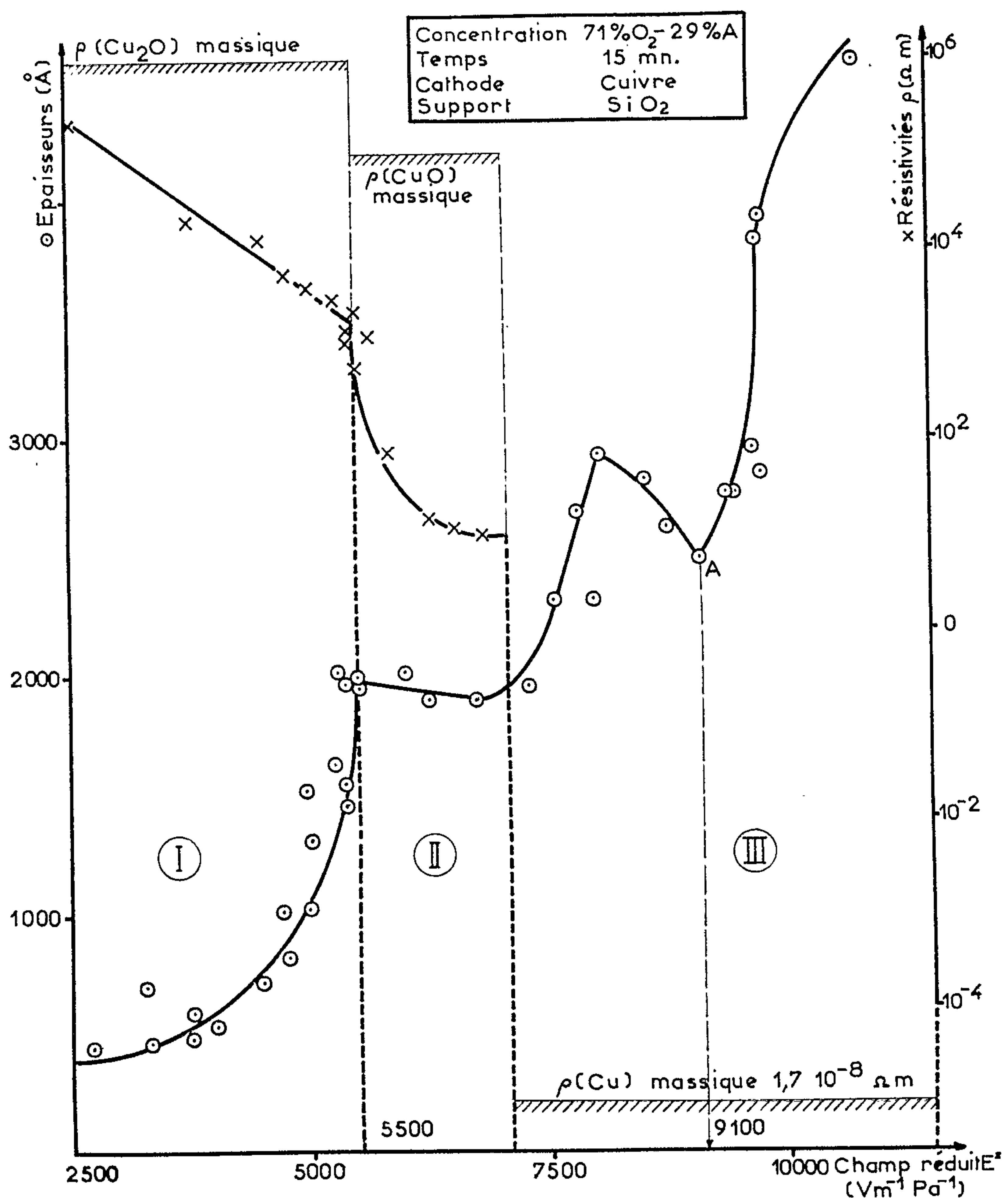
Nous avons mesuré, par ailleurs, la résistivité ρ à 300°K des couches minces d'oxydes déposées sur les supports.

L'installation que nous utilisons et la technique mise en œuvre pour l'élaboration des contacts, nous obligent à exposer la couche mince à l'air ambiant. Nos mesures n'auront donc pas un caractère strictement absolu. Cependant, afin de minimiser les causes d'erreurs introduites par cette circonstance, nous avons toujours opéré dans les mêmes conditions, et la durée de l'exposition des couches à l'air a été maintenue constante.

La résistivité dépend non seulement de la nature chimique et de la stœchiométrie de l'oxyde considéré, mais aussi de sa texture cristalline, donc de la taille des grains qui forment le dépôt. Ces critères dépendent du champ réduit nécessaire à l'élaboration de l'oxyde. C'est pourquoi nous avons étudié la variation de ρ en fonction de E^* (*voir* figure, sur laquelle

nous avons noté, à titre de comparaison, les valeurs de ρ correspondant à des oxydes massiques synthétiques).

Diagramme d'équilibre (*figure*). — Ce diagramme montre que la courbe $e = f(E^*)$ est discontinue. Trois domaines parfaitement reproductibles sont ainsi mis en évidence.



Synthèse de couches minces d'oxydes de cuivre par condensation de plasmas froids.

Les dépôts, obtenus dans chacune des zones I, II, III, sont caractérisés par la similitude des critères suivants : composition chimique, adhérence sur le support en silice amorphe, résistivité électrique.

a. Domaine I. — Les épaisseurs croissent constamment avec le champ réduit et la courbe représentative de leurs variations tend vers un point singulier fixe et reproductible, correspondant à $E^* = 5\,500 \pm 50\ V.m^{-1}.Pa^{-1}$. Les couches minces obtenues sont très adhérentes à la silice. Ce domaine est caractérisé par la formation préférentielle de Cu_2O. La résistivité ρ décroît linéairement lorsque E^* croît. Les couches de Cu_2O, obtenues pour les plus faibles valeurs du champ réduit, ont des résistivités voisines de celles de l'oxyde massique.

Nous avons obtenu pour des couches minces dont l'épaisseur était de 390 Å (± 10 Å) préparées avec $E^* = 2\,250\ V.m^{-1}.Pa^{-1}$, une valeur de $\rho = 8{,}8 \pm 0{,}5.10^{-5}\ \Omega m$, très voisine de celle de l'oxyde massique ($10^6\ \Omega m$).

A mesure que l'on se rapproche de la zone II, les résistivités décroissent jusqu'à des valeurs de l'ordre de $2{,}5.10^3\ \Omega m$. Notons que Brauer [4], en oxydant des couches de cuivre pur de 170 Å d'épaisseur dans l'ultravide, obtient des résistivités de l'ordre de $3.10^2\ \Omega m$, valeurs légèrement inférieures aux valeurs minimales que nous obtenons, mais du même ordre de grandeur.

b. Domaine II. — Ce domaine, auquel correspondent des valeurs de E^* moyennes, est caractérisé par l'apparition d'un infléchissement dans la courbe $e = f(E^*)$. L'épaisseur diminue linéairement de 100 Å lorsque E^* passe de 5,5 à $7{,}1.10^3\ V.m^{-1}.Pa^{-1}$. Les couches minces sont moins adhérentes que les précédentes. Elles sont constituées essentiellement de CuO, sauf dans la zone de passage entre les domaines II et III. La résistivité décroît de $2{,}5.10^3$ à $10\ \Omega m$ environ pour des valeurs de E^* comprises entre 5,5 et $7{,}1.10^3\ V.m^{-1}.Pa^{-1}$.

La résistivité des dépôts est ici environ 100 fois plus faible que dans le domaine précédent.

En ce qui concerne CuO, Kapp et Treu [5] avaient signalé qu'en oxydant sous vide des lames de cuivre de 3 000 à 36 000 Å ils obtenaient des résistivités comprises entre 10 et $10^{-1}\ \Omega m$. Ces valeurs concordent donc avec celles que nous avons mesurées. Notons cependant que pour les valeurs de E^* comprises entre 6,8 et $7{,}4.10^3\ V.m^{-1}.Pa^{-1}$ l'inhomogénéité des couches minces n'autorise pas la détermination reproductible des valeurs de la résistivité. Dans cette zone, les couches sont, en effet, constituées par des veines de cuivre aux grains petits avoisinant des veines de CuO, dont les grains sont plus importants.

c. Domaine III. — Ici les épaisseurs croissent à nouveau avec une discontinuité. Le point A (*figure*) est caractéristique du mélange gazeux réactionnel. Cette anomalie a son origine dans une brusque variation de la résistance apparente du plasma froid initiateur. Les couches minces sont peu adhérentes. Elles apparaissent, en fait, constituées de cuivre pur, dont elles possèdent la conductivité macroscopique, sauf à postuler

l'existence de couches de passage oxydées aux interfaces support-couche mince et couche mince-atmosphère ([6]).

Comparons ces résultats à ceux que nous avons obtenus précédemment [([2]), ([3])]. Nous constatons que, pour les trois compositions étudiées :

1° l'oxydule est synthétisé de préférence pour les valeurs faibles de E^*. Dans ce domaine l'épaisseur des dépôts croît avec la valeur du champ réduit;

2° la chaîne de réactions ([7]), qui conduit à la formation de CuO, ne peut exister que pour des valeurs de E^* supérieures à une valeur limite $E^*_{\lim(I,II)}$ qui est fonction de la composition chimique du plasma initiateur. Dans ce domaine, les épaisseurs varient peu avec la valeur de E^*.

Composition chimique du plasma initiateur.	$E^*_{\lim(I,II)}$ ($V.m^{-1}.pa^{-1}$).
100 % O_2	5600 ± 50
71 % O_2-29 % A	5500 ± 50
50 % O_2-50 % A	3200 ± 100

3° Quel que soit le pourcentage en oxygène du gaz réactionnel initial, les couches minces obtenues pour des valeurs élevées de E^* sont toujours constituées de cuivre pur. Dans ce cas, le temps de vol des particules éjectées est faible. La probabilité de chocs réactionnels avec l'oxygène est alors minime. On sait par ailleurs que, pour les valeurs élevées de E^*, la population de CuI est plus importante que celle des ions de cuivre, ce qui n'est pas le cas pour les deux zones précédentes ([7]).

L'obtention préférentielle de Cu_2O, CuO ou Cu pour des valeurs privilégiées de E^* est une preuve que les chaînes de réactions qui engendrent l'une ou l'autre de ces substances ont lieu principalement au sein même du plasma froid.

(*) Séance du 24 mai 1965.

([1]) G. Perny et coll., *Colloque international sur les couches minces*, Budapest, 1965 et publications antérieures.
([2]) G. Perny et B. Laville Saint-Martin, *J. Phys.*, 25, 1964, p. 993-998.
([3]) B. Laville Saint-Martin, G. Perny et Mlle Jaeger, *Bull. Soc. franç. Phys.*, juillet 1964 et *J. Phys.* (sous presse).
([4]) G. Brauer, *Phys. Z.*, 44, 1943, p. 53.
([5]) G. Kapp, M. Treu, *Sitz. Ber. phys.-med. Soz. Erlangen*, 65, 1933, p. 215-228 et 66, 1934, p. 223.
([6]) G. Perny et B. Laville Saint-Martin, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3639 et 3949.
([7]) G. Perny et M. Samirant, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5009.

(*Laboratoire de Physicochimie des Couches minces solides, 24, quai du Fossé, Mulhouse, Haut-Rhin.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Propriétés thermodynamiques de l'oxygène et domaine d'acidité dans l'eutectique ternaire de carbonates alcalins fondus.* Note (*) de Mmes **Nicole Busson**, **Solange Palous**, MM. **René Buvet** et **Jacques Millet**, transmise par M. Georges Champetier.

Les propriétés thermodynamiques du système oxydo-réducteur O_2/O^{2-} dans l'eutectique ternaire de carbonates alcalins fondus ont été déterminées expérimentalement à l'aide d'une électrode réversible à oxygène. Le domaine d'acidité du solvant, déduit de ces mesures s'étend sur 6,5 unités de pO^{2-} accessibles pratiquement sous une pression maximale de 1 atm.

Les propriétés électrochimiques de l'ion O^{2-} dans l'eutectique ternaire de carbonates alcalins fondus, ont été précédemment analysées et déterminées expérimentalement par une méthode potentiométrique à courant non nul, appliquée à la réaction d'oxydation de l'ion O^{2-} en oxygène [(1) à (4)]. Cette étude a conduit à une évaluation de l'intervalle de pO^{2-} accessible dans ce milieu à 560°C; par contre, elle n'a fourni aucune indication quantitative en ce qui concerne les données thermodynamiques qui régissent l'équilibre d'oxydo-réduction



$$O_2 + 4e \rightleftharpoons 2O^{2-}. \qquad (1)$$

La présente Note est destinée à préciser la valeur de ces constantes thermodynamiques et à compléter les indications publiées quant au domaine d'acidité dans les carbonates.

L'appareillage utilisé est identique à celui décrit par Dubois (4). Le bain est maintenu à température fixée par régulation du four. L'électrode de référence est une électrode Rey-Danner (5), et l'électrode de travail est constituée par un cylindre d'or, de diamètre 5 mm, immobile ou vibrant, plongeant d'environ 1 cm dans l'électrolyte; à courant nul, nous n'avons jamais observé la moindre attaque du métal de cette électrode. Une circulation de gaz est établie dans la cellule, les débits des différents gaz étant contrôlés par des rotamètres. Dans toutes les expériences, la pression partielle d'oxygène est maintenue égale à 1/3 de la pression totale, elle-même égale à une atmosphère, les autres gaz étant de l'argon en milieu alcalin, du gaz carbonique ou un mélange argon, gaz carbonique en milieu acide.

Nous avons mesuré le potentiel à courant nul de l'électrode d'or par rapport à l'électrode de référence. Ce potentiel correspond à l'équilibre (1) et varie en théorie selon

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \operatorname{Log} \frac{P_{O_2}}{|O^{2-}|^2}. \qquad (2)$$

Il ne dépend que de l'activité de O^{2-} en solution, puisque la pression d'oxygène dans l'atmosphère est fixée.

Expérimentalement, on constate que l'équilibre de potentiel s'établit rapidement après chaque variation imposée du pO^{2-}. En second lieu, l'analyse des courbes intensité-potentiel de notre électrode indicatrice permet d'affirmer que le courant d'échange est dû aux deux réactions antagonistes correspondant à l'équilibre (1). Enfin un critère de réversibilité est constitué par le fait suivant :

Le potentiel d'électrodes à hydrogène, dans des milieux analogues, se situe bien aux valeurs théoriques par rapport à celui des électrodes à oxygène étudiées ici.

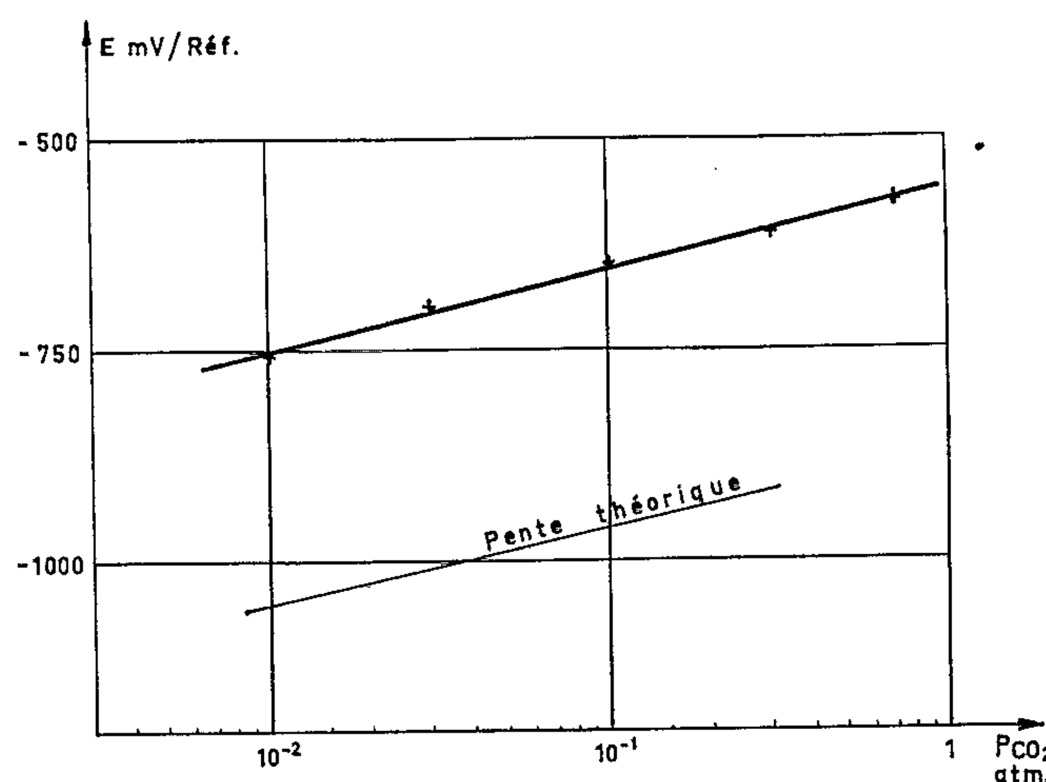


Fig. 1. — Variation du potentiel à courant nul d'une électrode à oxygène avec la pression partielle de gaz carbonique.

En milieu acide, le pO^{2-} est fixé par la pression partielle de gaz carbonique en équilibre avec le bain, suivant la réaction :



$$(3) \qquad CO_3^{2-} \rightleftharpoons CO_2 + O^{2-}.$$

Les essais réalisés avec électrode d'or immobile ou vibrante, en atmosphère sèche, ou humidifiée par passage des gaz dans une solution saturée de chlorure de calcium, ont donné des résultats identiques. Les valeurs du potentiel relevées à 605°C en fonction du logarithme décimal de la pression partielle de gaz carbonique, s'alignent sur des droites de pentes comprises entre 90 et 100 mV. La figure 1 donne les résultats correspondant à une série d'essais à 605°C. Or, la pente théorique à cette température, donnée par la relation

$$(4) \qquad E = E'_0 + \frac{RT}{nF} \operatorname{Log} P_{O_2} \cdot P^2_{CO_2}$$

(P_{CO_2} étant la pression partielle de CO_2) est 88 mV. L'écart à la théorie observé est compatible avec les limites de reproductibilité des conditions opératoires et constitue *a posteriori* un autre critère de réversibilité du

fonctionnement de nos électrodes à oxygène. L'ensemble des mesures effectuées pour une pression partielle de gaz carbonique égale à 2/3 atm et d'oxygène égale à 1/3 atm, nous conduit à adopter la valeur — 570 mV ± 20 mV comme potentiel d'équilibre O_2/O^{2-} à 605°C dans ces conditions. On obtient alors par extrapolation à P_{CO_2} égale à 1 atm, la valeur de E'_0, soit — 530 mV. pour P_{O_2} égal à 1 atm.

La figure 2 montre l'influence de la température sur le potentiel d'équilibre pour trois pressions partielles de gaz carbonique. Si l'on porte en fonction de la température, la différence entre les potentiels obtenus pour une même variation de la pression partielle de CO_2, les points corres-

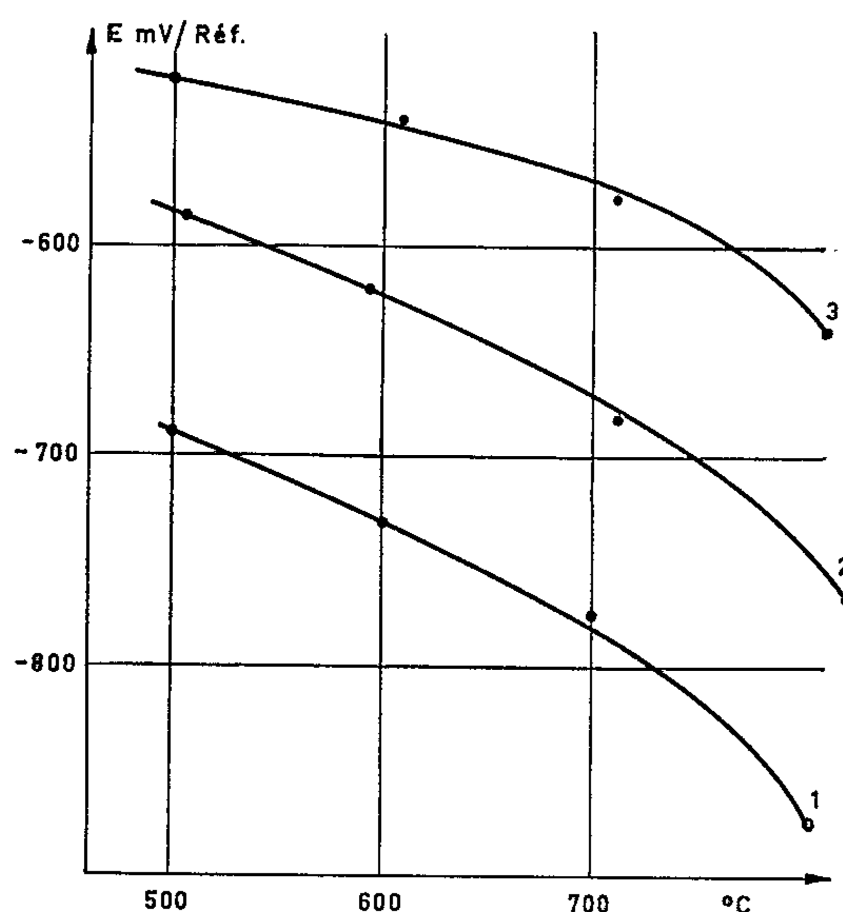


Fig. 2. — Influence de la température sur le potentiel d'équilibre.
1. $P_{CO_2} = 1/100$; 2. $P_{CO_2} = 7/100$; 3. $P_{CO_2} = 2/3$.

pondants s'alignent sensiblement sur une droite comme le prévoit la théorie; la pente de cette droite est toutefois un peu supérieure à 2,3 R/4F.

En milieu alcalin, le moyen le plus simple de faire varier le pO^{2-} est l'addition de Li_2O à concentration totale C_{Li_2O}, le pO^{2-} étant égal à colog C_{Li_2O}. Cependant, on constate expérimentalement que le potentiel varie bien qualitativement dans le sens prévisible lors d'une série d'expériences avec l'addition de Li_2O, mais qu'il n'est pas possible de relever de relation simple entre le pO^{2-} calculé et C_{Li_2O}. Pour l'interprétation de ces résultats, d'une part nous avons mis en évidence ([6]) le rôle essentiel de l'eau dans ce milieu, correspondant à l'intervention de l'équilibre :



(5) $$O^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2OH^-;$$

or la présence d'eau est en pratique inévitable dans nos essais; d'autre part, nous avons constaté que la dissolution de Li_2O est lente et limitée, et demande plusieurs heures à 605°C pour une concentration ajoutée

de 10^{-1} M. Lorsque les précautions les plus sévères sont prises pour restreindre la quantité d'eau présente, le potentiel limite obtenu par addition de 10^{-1} M de Li_2O, est de — 1120 mV à 605°C. On peut admettre que la concentration du bain en O^{2-} est bien alors elle-même voisine de 10^{-1} M.

Le domaine d'acidité, correspondant aux relevés de potentiel effectués, et à des états de référence définis respectivement par $P_{CO_2} = 1$ atm et $|O^{2-}| = 1$, est en conséquence à 605°C, selon (2), égal à environ 7,5 unités de pO^{2-}. En tenant compte d'une solubilité limite de O^{2-} voisine de 10^{-1} à 605°C, en pratique 6,5 unités seulement sont accessibles sous 1 atm. Cette valeur serait seule, en principe, calculable d'après les données d'enthalpie libre correspondant à la réaction de décomposition thermique des carbonates, mais celles-ci ne sont pas disponibles pour le mélange ternaire des cations.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) J. Dubois et R. Buvet, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1762.
(2) J. Dubois et R. Buvet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1963, p. 2522-2526.
(3) Communications C.I.T.C.E., Londres, 1964 : J. Dubois et R. Buvet; R. Buvet, J. Dubois et J. Millet, Résumés dans *Electrochimica Acta*, 9, 1964, p. v et xxxi.
(4) J. Dubois, *Thèse*, Paris, 1964.
(5) G. Danner et M. Rey *Electroch. Acta*, 4, 1961, p. 274.
(6) Publication en cours.

(*Direction des Études et Recherches d'Électricité de France, Centre d'Essais de Fontenay, 17, avenue de la Libération, Clamart, Seine.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur l'existence d'un écart apparent à la loi d'Ilkovic dans la réduction de certains anions.* Note (*) de M. **Michel L. Bernard**, Mlle **Agnès Barbey**, MM. **Jacques Brégeon** et **Michel Lezay**, présentée par M. Georges Chaudron.

On a mis en évidence un écart à la loi d'Ilkovic dans la réduction polarographique des nitrates, bromates et iodates en présence de différents cations et l'on interprète les résultats obtenus en faisant intervenir la diffusion d'ions complexes du type $M^{z+}(XO_3^-)_n^{(z-n)+}$ ou simplement de l'anion XO_3^-.

Au cours d'un travail précédent ([1]), nous avions déjà signalé un écart à la loi d'Ilkovic dans la réduction des nitrates à l'électrode à goutte de mercure, en milieu $LaCl_3$ M/100. La courbe $i_d = f(c)$ était une droite d'équation :

$$i_d\ \mu A = 25{,}18\,C\ \text{mmole} + 2{,}77\ \mu A$$

dans un domaine de concentration compris entre $0{,}4.10^{-3}$ et $1{,}2.10^{-3}$ M/l.

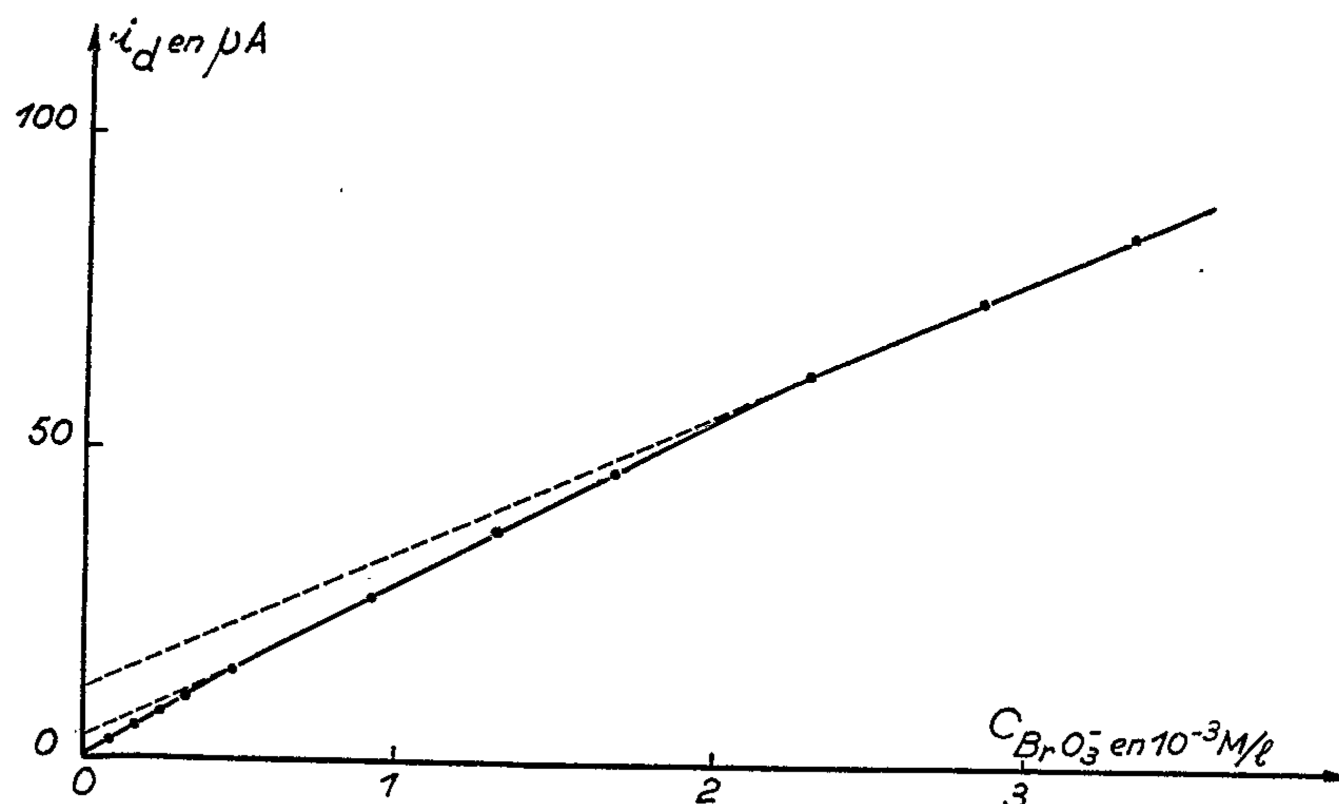


Fig. 1. — Relation $i_d = f(c)$ pour BrO_3^- en milieu $LaCl_3$ M/100.

Nous avons essayé de déterminer les conditions d'observation de cet écart, jamais signalé avant nous semble-t-il, par l'étude systématique de la réduction des nitrates, puis des bromates et iodates.

A cet effet, nous avons polarographié les nitrates en milieu neutre, les bromates, iodates en milieu neutre ou acide, en présence de cations Th_{IV}, La^{3+}, Ce^{3+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+} dans un domaine de concentration en anions réductibles allant de 5.10^{-6} à 3.10^{-3} M/l.

Le polarographe utilisé était un polarographe manuel système du Bellay, l'électrode à goutte ayant les caractéristiques suivantes, en circuit ouvert pour une hauteur de mercure de 60 cm à 25 ($\pm$ 0,1)°C :

$m = 2{,}18$ mg/s; $t = 3{,}24$ s : dans l'étude des bromates et iodates;

$m = 1{,}806$ mg/s; $t = 3{,}92$ s : dans l'étude des nitrates.

Nous avons étudié la loi de variation du courant de décharge en fonction de la concentration en anions réductibles dans les domaines de concentration donnés précédemment.

La courbe $i = f(c)$ se décompose dans la plupart des cas en segments de droite de pente différente d'équation : $i = kc + i_0$ (*fig.* 1).

Dans chaque milieu et pour chacun des anions nous avons vérifié le caractère diffusionnel du courant par l'étude de l'influence de la hauteur de mercure, déterminé les valeurs de k, et celles des coefficients de diffusion D correspondants, par application de la loi d Ilkovic (pour n pris égal à 6) (*fig.* 2).

XO_3^-.	Électrolyte support.	$C(XO_3^-)$ (10^{-3} M/l).	k (µA) (10^{-3} M^{-1}/l).	10^{+5}.D ($cm^2.s^{-1}$).	Espèce diffusante.
BrO_3^-	$LaCl_3$ M/100	0,05 — 0,5	30	1,62	BrO_3^-
		0,5 — 2	27	1,32	$(LaBrO_3)^{2+}$
		2 — 3,5	22	0,88	$(La(BrO_3))^+$
IO_3^-	$CeCl_3$ M/100	0,05 — 0,20	24	1,04	IO_3^-
		0,20 — 0,50	20	0,72	$(CeIO_3)^{2+}$
NO_3^-	$CeCl_3$ M/100	0,005 — 0,05	41	3,63	HNO_3?
		0,1 — 1	19	0,78	$(CeNO_3)^{2+}$
		1 — 3,1	13	0,36	$Ce(NO_3)_2^+$

Fig. 2. — Quelques résultats expérimentaux et leur interprétation.

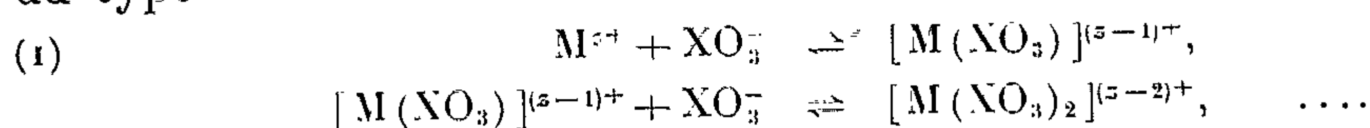
Nous avons essayé d'interpréter ces phénomènes en tenant compte :

— de la valeur élevée du pH interfacial par suite de la réduction en milieu non tamponné;

— du fait que l'approche de la cathode par ces anions ne peut se faire que par l'intermédiaire de complexes neutres ou cationiques par suite du potentiel négatif où s'effectue la réduction; l'existence dans la solution de tels complexes a été déjà montrée par Orlemann et Kolthoff ([2]);

— du fait que la vitesse de formation de ces complexes doit être grande par rapport à leur vitesse de diffusion.

Nous avons supposé que dans la solution nous avions des équilibres du type



(1) $$M^{z+} + XO_3^- \rightleftharpoons [M(XO_3)]^{(z-1)+},$$
$$[M(XO_3)]^{(z-1)+} + XO_3^- \rightleftharpoons [M(XO_3)_2]^{(z-2)+}, \quad \ldots$$

Il y a tout lieu de penser que le courant au départ soit contrôlé par la diffusion de XO_3^- qui va réagir avec l'hydroxyde $M(OH)_z$ formé à l'inter-

face par suite du pH interfacial élevé, pour aboutir à la formation d'un complexe hydroxo du type $M(OH)_{z-1}XO_3$ par lequel s'effectue la réduction de XO_3^-. La réduction du complexe formé donne naissance à un courant contrôlé par la diffusion de XO_3^-. La diffusion de XO_3^- étant liée à la solubilité du complexe, pour une certaine concentration C_1 en XO_3^- dans la solution, on aura atteint la saturation en complexe à l'interface, et un courant de diffusion maximal i_1. Les ions XO_3^- ne pourront alors diffuser à un régime plus élevé.

Les ions $[M(XO_3)]^{(z-1)+}$ qui diffusent parviennent à leur tour à l'électrode et l'équilibre (1) dans la zone de diffusion est déplacé dans le sens de leur formation.

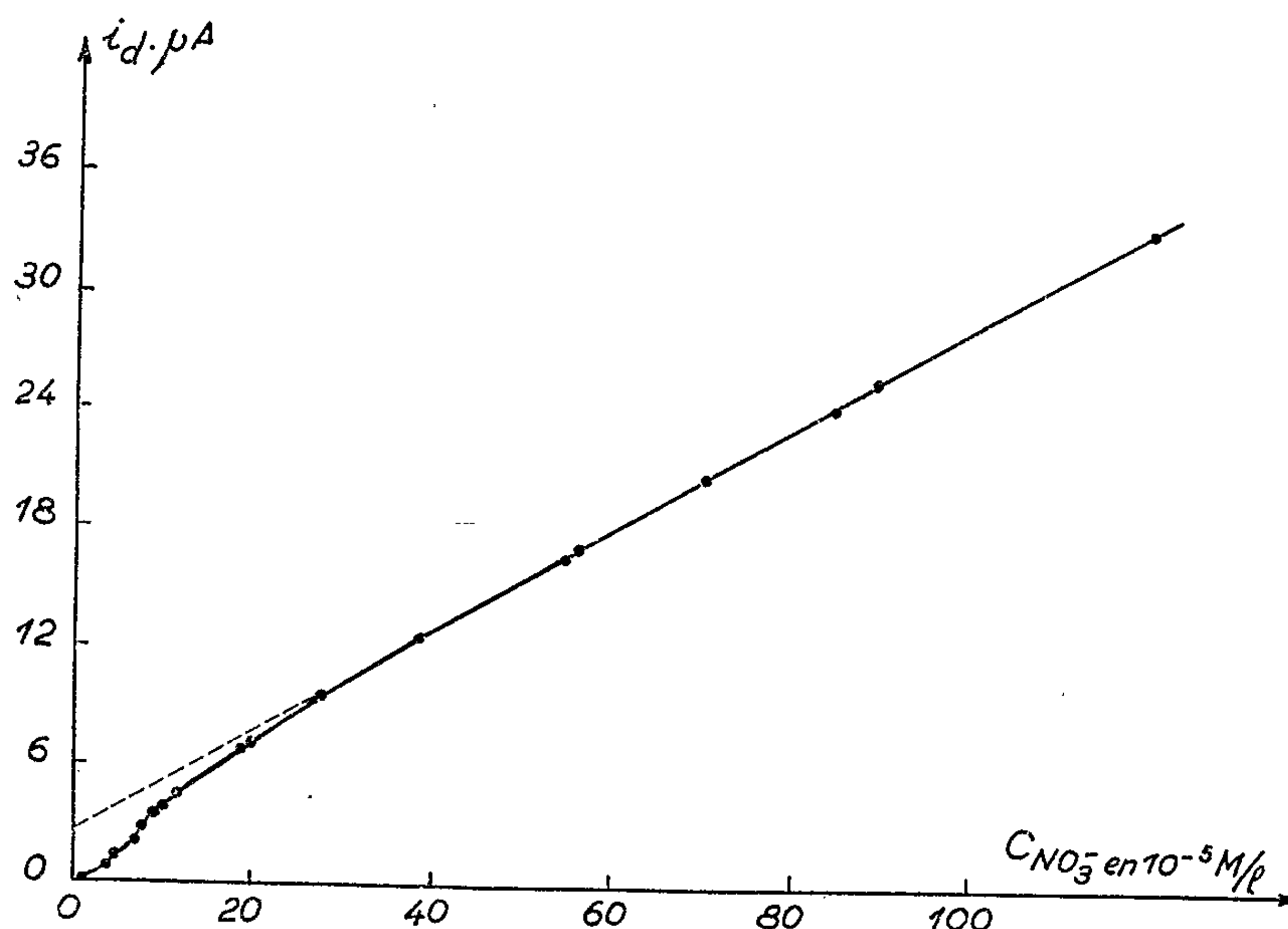
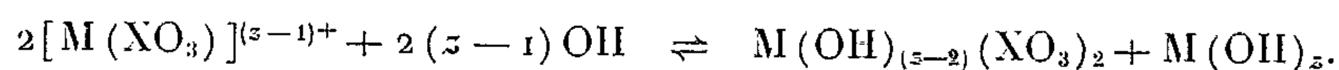


Fig. 3. — Relation $i_d = f(c)$ pour NO_3^- en milieu $LaCl_3$ M/100.

A l'interface on aura formation d'un nouveau complexe hydroxo dont la concentration stationnaire augmente jusqu'à sa limite de solubilité :



$$2[M(XO_3)]^{(z-1)+} + 2(z-1)OH \rightleftharpoons M(OH)_{(z-2)}(XO_3)_2 + M(OH)_z.$$

La réduction du nouveau complexe hydroxo donne lieu à un courant supplémentaire contrôlé par la diffusion de $[M(XO_3)]^{(z-1)+}$; sa limite supérieure i_2 sera atteinte pour une concentration C_2 en XO_3^- dans la solution correspondant à la saturation en complexe à l'interface. Le même phénomène peut se produire avec tout complexe $M^{z+}(XO_3^-)_n^{(z-n)+}$ en équilibre avec XO_3^- dans la solution.

La courbe $i = f(c)$ doit se présenter alors comme une succession de n segments de droite correspondants à la diffusion de n espèces, diffusion

limitée aux valeurs $i_1, i_2, \ldots, i_n$ du courant pour des concentrations $C_1, C_2, \ldots, C_n$.

En fait, les valeurs de D calculées pour BrO_3^- et IO_3^-, par application de la loi d'Ilkovic, sont en bon accord avec celles données par les mesures de conductibilité, à savoir ([3]) :

(2) $$D_{BrO_3^-} = 1{,}44 \cdot 10^{-5}\ \text{cm}^2.\text{s}^{-1};$$

(3) $$D_{IO_3^-} = 1{,}09 \cdot 10^{-5}\ \text{cm}^2.\text{s}^{-1}.$$

Par ailleurs, le coefficient de diffusion calculé pour ces complexes, non connu généralement jusqu'ici, est toutefois compatible avec les caractéristiques de ceux-ci. De plus, pour $Th(NO_3)^{3+}$ on trouve $D_{Th(NO_3)^{3+}} = 0{,}71 \cdot 10^{-5}\ \text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ en bon accord avec les valeurs données par G. Faraone et M. Trozzi ([4]).

Quelques-uns des résultats les plus saillants sont représentés dans le tableau de la figure 2.

La courbe représentative de la relation $i = f(c)$ s'écarte quelquefois de la forme linéaire signalée, notamment dans la réduction des nitrates en présence de certains cations (Mg^{2+}, Ca^{2+}, La^{3+}, ...), tout au moins dans certains domaines de concentration, à tel point qu'on peut parler d'un « écart » à la loi d'Ilkovic (*fig.* 3).

En réalité, cet écart n'est qu'apparent et pourrait s'expliquer par la diffusion simultanée — mais à des degrés divers — de deux espèces à l'électrode.

Les études se poursuivent par la détermination des coefficients de diffusion des ions complexes et l'ensemble des résultats fera l'objet de publications dans une revue spécialisée.

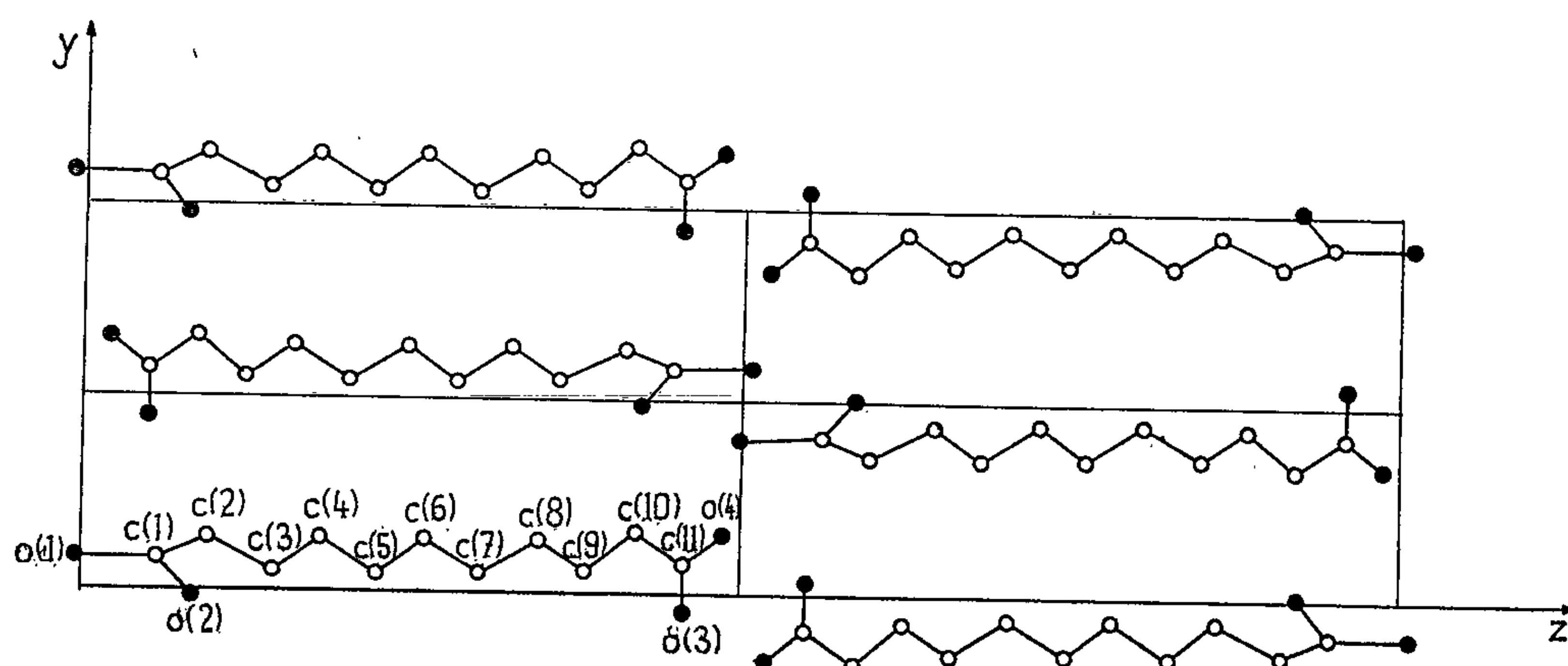
(*) Séance du 24 mai 1965.

([1]) M. L. Bernard et Mlle A. Barbey, 87e *Congrès des Sociétés savantes*, mai 1962.
([2]) E. F. Orlemann et I. M. Kolthoff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 1970.
([3]) Kolthoff et Lingane, *Polarography*, Interscience Publishers, p. 52.
([4]) G. Faraone et M. Trozzi, *Atti. Soc. Peloritana, Sc. fis. nat.*, 7, 1961, p. 233-234.

(*Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Poitiers.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de l'acide undécanédioïque* (α). Note (*) de MM. **Alain Sintes**, **Jacques Housty** et **Michel Hospital**, présentée par M. Jean Wyart.

L'acide undécanédioïque $COOH—(CH_2)_9—COOH$ se classe dans la série des diacides organiques à nombre impair d'atome de carbone. Il nous a paru très intéressant d'en déterminer la structure pour la comparer à celle des diacides de la même série.



Projection de la structure suivant l'axe Ox.

Paramètres de la maille monoclinique et groupe spatial :

$$\left.\begin{aligned} a &= 5,61 \pm 0,01 \text{ Å} \\ b &= 9,55 \pm 0,02 \text{ Å} \\ c &= 32,54 \pm 0,06 \text{ Å} \end{aligned}\right\} \beta = 136°.$$

Groupe spatial $P\,2_1/c$ avec 4 molécules par maille.

La valeur de c est en bon accord avec la variation régulière de ce paramètre dans la série des diacides impairs dont le type est la structure de l'acide α-pimélique (Kay, 1958) [1].

Structure cristalline. — Les atomes d'oxygène et de carbone ont été localisés, et le coefficient d'agitation thermique moyen isotrope pour tous les atomes a été choisi égal à 3,0.

Actuellement le coefficient de reliabilité pour les taches de tout l'espace réciproque est égal à 0,17.

Positions des atomes :

	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.
C_1	0,485	0,0750	0,0530
C_2	0,470	0,1475	0,0945
C_3	0,570	0,0570	0,1420
C_4	0,550	0,1460	0,1780
C_5	0,590	0,0520	0,2215
C_6	0,590	0,1400	0,2610
C_7	0,600	0,0560	0,3020
C_8	0,610	0,1445	0,3430
C_9	0,620	0,0630	0,3835
C_{10}	0,620	0,1600	0,4205
C_{11}	0,590	0,0930	0,4575
O_1	0,230	0,1000	−0,0045
O_2	0,720	−0,0125	0,0770
O_3	0,520	−0,0430	0,4520
O_4	0,560	0,1700	0,4860

Le travail d'affinement de cette structure se poursuit au laboratoire pour préciser la position des atomes d'hydrogène et les coefficients d'agitation thermique respectifs.

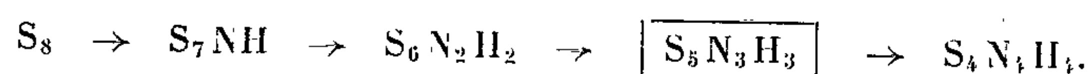
(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) M. I. Kay et L. Katz, *Acta Cryst.*, 11, 1958, p. 289.

(*Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de la Faculté des Sciences de Bordeaux,*
351, *cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Hétérocycles minéraux. La cyclopentathio-triimine* $S_5N_3H_3$. Note (*) de M. **Henri Garcia-Fernandez**, transmise par M. Paul Pascal.

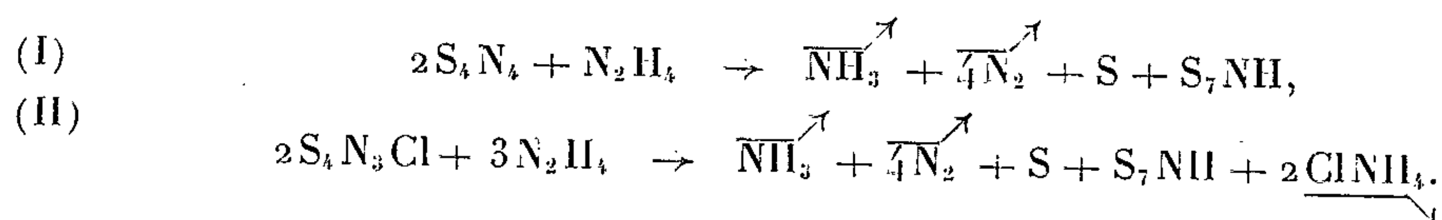
Ce nouveau composé a été isolé au cours de la purification de la cycloheptathioimine S_7NH, à partir d'une fraction peu soluble dans le sulfure de carbone. La cycloheptathioimine S_7NH a été préparée par réduction du sulfure d'azote S_4N_4 ou de son dérivé S_4N_3Cl par un gel de silice imbibé d'hydrazine, $SiO_2nN_2H_4$. En raison de ses propriétés, $S_5N_3H_3$ représente le terme manquant dans la série des imines qui dérivent du cycle S_8 en remplaçant progressivement des atomes de soufre dans le cycle par des groupements NH, ce qui donne la série



$$S_8 \rightarrow S_7NH \rightarrow S_6N_2H_2 \rightarrow \boxed{S_5N_3H_3} \rightarrow S_4N_4H_4.$$

Les trois termes S_7NH, $S_6N_2H_2$ et $S_4N_4H_4$ de la série sont connus.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons étudié la réduction du sulfure d'azote S_4N_4 ou de son dérivé le S_4N_3Cl par un gel de silice imbibé d'hydrazine $SiO_2nN_2H_4$. On opère à 46°C au sein du benzène. Cette réaction donne lieu, principalement, avec un bon rendement, à la formation de S_7NH d'après les deux équations suivantes :



$$\text{(I)} \qquad 2S_4N_4 + N_2H_4 \rightarrow NH_3\nearrow + 4N_2\nearrow + S + S_7NH,$$

$$\text{(II)} \qquad 2S_4N_3Cl + 3N_2H_4 \rightarrow NH_3\nearrow + 4N_2\nearrow + S + S_7NH + 2ClNH_4\searrow.$$

L'examen du S_7NH brut obtenu par l'une ou l'autre de ces réactions avait montré qu'il contenait, avant purification, de petites quantités des deux autres termes de la série, $S_6N_2H_2$ et $S_4N_4H_4$ déjà connus.

Au cours de la purification du S_7NH, l'étude de la fraction peu soluble dans le sulfure de carbone nous a révélé, par spectrographie infrarouge, la présence d'une bande SN placée à 823 cm^{-1} et ne pouvant être attribuée à aucune des trois autres imines connues de la série. L'extraction de cette fraction par de l'acétone anhydre, suivie de cristallisations et purifications répétées, nous a permis d'obtenir des cristaux bien formés en losanges orthorhombiques incolores, dont le point de fusion est de 123,5°C. A la différence des autres termes de la série qui le précèdent, il est peu soluble dans le sulfure de carbone.

Analyse chimique : $S_5N_3H_3$, calculé %, S 78,06; N 20,46; H 1,48; trouvé %, S 78,34; N 20,23; H 1,36.

Propriétés. — Cristaux bien formés, losanges orthorhombiques (*fig.* 2). La densité mesurée dans des solutions concentrées de chlorure de zinc est $d_0 = 1,921$ à 20°C, F 123-124°C.

Par exposition prolongée à la lumière du jour, les cristaux prennent une teinte rougeâtre. Le $S_5N_3H_3$ est peu soluble dans le sulfure de carbone et le benzène, mais facilement soluble dans l'acétone.

FORMULE	S_8	S_7NH	$S_6N_2H_2$	$S_5N_3H_3$	$S_4N_4H_4$	S_4N_4
STRUCTURE	S S S S S S S S (3)	S S S S NH S S S (4)	NH S S S NH S S S (4)	NH S NH S NH S S S (*)	NH S NH S NH S HN S (5)	S N S N S N S N (5)
PARAMÈTRES CRISTALLINS ET VOLUME DE LA MAILLE	a = 12,845 Å b = 24,369 Å c = 10,437 Å 3266 Å³	a = 8,04 Å b = 13,03 Å c = 7,61 Å 798 Å³	a = 7,864 Å b = 12,830 Å c = 7,386 Å 745 Å³	a = 7,86 Å b = 12,63 Å c = 7,05 Å 699,8 Å³	a = 7,86 Å b = 12,08 Å c = 6,76 Å 639,2 Å³	a = 8,47 Å b = 7,21 Å c = 8,76 Å 540,94 Å³
DENSITÉ calculée	2,085 g/ml	2,035 g/ml	2,021 g/ml	1,950 g/ml	1,942 g/ml	2,241 g/ml
DENSITÉ trouvée	2,069 g/ml	2,010 g/ml	2,000 g/ml	1,921 g/ml	1,880 g/ml	2,230 g/ml
Z	16	4	4	4	4	4
M calculé	256,53	239,06	222	205,3	188,2	184,05
M trouvé	252	244	224	202,06	182	188
F.	112°C.	113,5°C.	125°C.	123,5°C.	145°C.	178°C.
GROUPE DE SYM.^{e}	Fddd	D_{2h}^{16} Pb nm	D_{2h}^{16} Pb nm	Pb nm	C_{2v}^{9}	V_h^1
PARAMÈTRES MOLÉCULAIRES	S-S = 2,04 Å $\widehat{S\text{-}S\text{-}S}$ = 108,5°	S-S = 2,02 Å S-N = 1,68 Å $\widehat{S\text{-}S\text{-}S}$ = 109,4° $\widehat{S\text{-}N\text{-}S}$ = 113,3°	S-S = 2,04 Å S-N = 1,68 Å $\widehat{S\text{-}S\text{-}S}$ = 107,6° $\widehat{S\text{-}N\text{-}S}$ = 120,2°		S-N = 1,67 Å $\widehat{S\text{-}N\text{-}S}$ = 123° $\widehat{N\text{-}S\text{-}N}$ = 108°	S-N = 1,62 Å $\widehat{S\text{-}N\text{-}S}$ = 115° $\widehat{N\text{-}S\text{-}N}$ = 102°
SPECTRE IR. (**) région N-H		3320 cm⁻¹	3340 cm⁻¹	3342 cm⁻¹	3345 cm⁻¹	
SPECTRE IR. (**) région S-N		807 cm⁻¹	828 cm⁻¹	823 cm⁻¹	828 cm⁻¹	941 et 700 cm⁻¹
Solubilité dans le S_2C (***)	1,15 mol.	0,57 mol.	0,023 mol.	0,012 mol.	insoluble	0,015 mol.

(*) Structure probable. (**) Spectres IR. mesurés avec prisme de NaCl exacts à ± 2 cm⁻¹. Solutions dans le S_2C en cellule de 0,3 mm d'épaisseur à concentration 0,1 mol. (***) A 18°C exprimée en mol..

Fig. 1

Étude radiocristallographique. — L'étude d'un monocristal par la méthode de Weissenberg, avec anticathode de cuivre ($K_{\alpha}\lambda = 1,540$ Å), en opérant par rotation autour des axes b et c et en équiinclinaison, donne des séries de diagrammes dont l'exploration révèle une maille orthorhombique; les dimensions sont les suivantes :

$$a = 7,86 \pm 0,02 \text{ Å}, \qquad b = 12,63 \pm 0,05 \text{ Å}, \qquad c = 7,05 \pm 0,02 \text{ Å}$$

le volume observé de la maille est donc

$$V_0 = abc = 699,8 \text{ Å}^3.$$

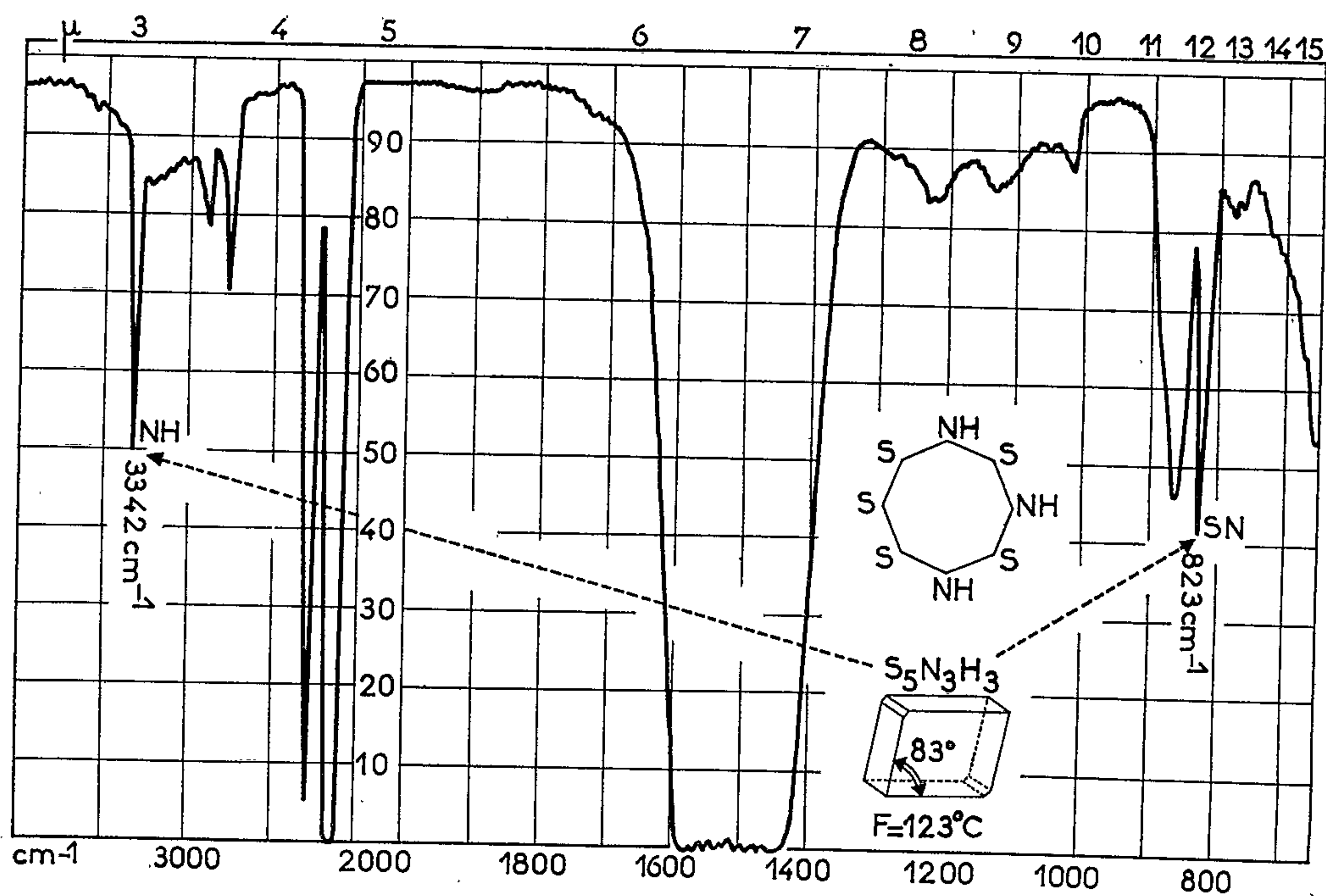


Fig. 2

Pour une maille contenant 4 molécules on déduit la masse moléculaire

$$M_0 = \frac{d_0 \times (abc) \text{ Å}^3 \times 6,02.10^{23}}{4} = 202,6,$$

en accord avec la masse théorique $M_c = 205,38$.

On trouve avec $Z = 4$, une densité théorique :

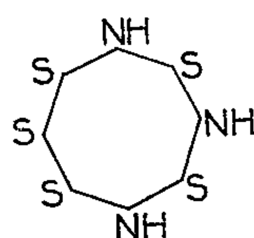
$$d_c = \frac{ZM}{V_0 N} = 1,950,$$

en accord avec la densité mesurée $d_0 = 1,921$.

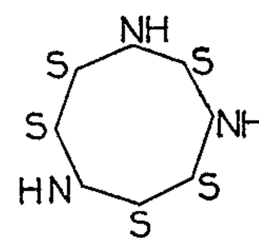
Spectre infrarouge. — Le spectre infrarouge a été mesuré avec un prisme de chlorure de sodium dans les fréquences comprises entre 5 000 et 650 cm^{-1} (2 à 15 μ). Il est caractérisé par la présence de deux pics importants,

l'un à 823 cm^{-1} typique de la liaison S—N. Un deuxième pic, situé à 3342 cm^{-1} correspond au groupement N—H. Les mesures ont été effectuées sur des solutions saturées dans le sulfure de carbone dans une cuve de 0,3 mm d'épaisseur.

L'étude comparative des caractéristiques physiques du $S_5N_3H_3$, fait apparaître dans le tableau, sa notable similitude avec les autres termes de la série dont la structure cyclique a été déterminée expérimentalement par radiocristallographie. De même que pour le composé qui le précède, le $S_6N_2H_2$, possédant trois isomères connus résultant de la position relative des deux groupements NH dans le cycle, on peut prévoir, pour le $S_5N_3H_3$, deux isomères :



Cyclopentathio-1.3.5 imine.



Cyclopentathio-1.3.6 imine.

L'étude du spectre infrarouge du $S_5N_3H_3$ permet de supposer que le composé isolé est la cyclopentathio-1.3.5 imine; le deuxième isomère cyclopentathio-1.3.6 imine, certainement plus soluble dans le sulfure de carbone passe probablement accompagnant le S_7NH, dans les fractions sulfocarboniques, au cours de la purification.

Nous continuons ce travail en vue de préciser la structure du $S_5N_3H_3$ par radiocristallographie et d'étudier ses dérivés minéraux et organo-minéraux. Nous nous efforçons également d'isoler l'isomère 1-3-6 des fractions sulfocarboniques.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) H. GARCIA-FERNANDEZ, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1183.
(2) H. GARCIA, Brevet français du C. N. R. S., 1962, n° 906.509 et 1965 P. V., n° 962.
(3) S. C. ABRAHAMS, *Acta Cryst.*, 8, 1955, p. 665.
(4) J. WEISS, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 305, 1960, p. 190.
(5) F. M. JAEGER et J. E. ZANSTRA, *Proc. Roy. Acad. Amsterdam*, 34, 1931, p. 782.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C.N.R.S., Département de Chimie, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Application de la technique de zone fondue à la purification de sels d'yttrium.* Note (*) de M. **Gérard Schiffmacher**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le but de cette Note est de montrer que la technique de la zone fondue peut être utilisée pour la purification de certaines terres rares, en particulier de l'yttrium, en employant un composé à bas point de fusion tel que le bromate.

Nous avons construit pour étudier les séparations par zone fondue, un appareil permettant le passage de cinq zones simultanées. Après chaque déplacement d'une longueur égale à l'espacement entre deux fours, l'appareil revient à sa position de départ. Le déplacement des zones fondues se fait à travers tout le lingot, car à chaque retour les zones sont reprises par le four suivant. Entre les fours, le refroidissement est assuré par des jets d'air comprimé ou par une circulation d'eau.

Les premiers essais ont été faits dans des tubes de « pyrex », mais les variations de volumes au cours des fusions et solidifications successives occasionnaient fréquemment la rupture de ces tubes. Le matériau utilisable est le téflon, souple et résistant à la chaleur; de plus, les parois minces restent translucides, ce qui permet de suivre et vérifier le bon fonctionnement.

Cet appareil a d'abord servi à traiter des chlorures hydratés de terres cériques.

Les chlorures utilisés étaient préparés par dissolution de l'oxyde dans de l'acide 5 N. La solution est évaporée au bain d'air jusqu'à ce que la température ait atteint 135° et qu'une prise d'essai se solidifie au refroidissement.

La longueur du lingot traité est de 50 cm, l'intervalle entre deux fours de 10 cm et la longueur d'une zone de 5 cm. Les déplacements sont verticaux. Deux vitesses : 2,5 et 5 cm/h ont été essayées pour chaque sens, montant ou descendant, de déplacement de la zone.

Quelques essais préliminaires nous ont permis de constater que le lanthane se retrouvait toujours au sommet du lingot quel que soit le sens du passage de la zone. De plus, la séparation est meilleure lorsque la zone se déplace dans le même sens que le lanthane.

Le traitement d'un oxyde de praséodyme contenant de l'oxyde de lanthane donne les résultats résumés dans le tableau I.

Ces résultats montrent que le sens montant est le plus favorable : le composé dont le point de fusion est le plus bas se retrouvant toujours dans la fraction supérieure. Pour chaque sens, la vitesse la plus favorable se trouve être 5 cm/h : dans le sens descendant, l'essai n° 2 à 2,5 cm/h n'apporte aucune séparation. Dans le sens montant, le facteur de puri-

fication pour la partie inférieure du lingot (qui est la fraction de tête dans ce cas), est de 2 après 23 passages à 2,5 cm/h, c'est-à-dire 92 h de fonctionnement (essai n° 3). Il est de 1,8 après 10 passages à 5 cm/h en 20 h et de 2,3 après 20 passages en 40 h (essais n°s 4 et 5).

TABLEAU I.

Essai n°	Vitesse (cm/h).	Sens.	Nombre de passages.	Fraction.	% Pr_6O_{11}.	% La_2O_3.
				Initiale	90	10
1.........	5	Descendant	6	Supérieure	77	23
				Inférieure	91,5	8,5
				Initiale	90	10
2.........	2,5	»	10	Supérieure	lég. > 90	10
				Inférieure	lég. < 90	10
				Initiale	90	10
3.........	2,5	Montant	23	Supérieure	62	38
				Inférieure	95	5
				Initiale	94,5	5,5
4.........	5	»	10	Supérieure	83	17
				Inférieure	97	3
				Initiale	94,5	5,5
5.........	5	»	20	Supérieure	82,5	17
				Inférieure	97,6	2,4

L'utilisation des chlorures n'est possible que pour les terres cériques. Dans le cas des terres yttriques, la décomposition de l'hydrate a lieu avant la fusion.

Pour les terres yttriques les nitrates et les perchlorates ont été essayés sans succès à cause de la lenteur de la cristallisation et de la facilité de la surfusion qui conduit à des verres qui cristallisent très lentement et dans lesquels la viscosité est trop grande pour permettre un échange aux interfaces.

Nous avons ensuite utilisé les bromates qui présentent les points de fusion suivants : BrO_3Nd, 67°; BrO_3Sm, 75°; BrO_3Gd, 80°; BrO_3Dy, 78°; BrO_3Y, 74°.

Les bromates sont préparés par action du bromate de potassium sur le perchlorate de terres rares ([1]). Le perchlorate est préparé par dissolution de l'oxyde dans l'acide perchlorique dilué. La solution de perchlorate contenant 15 % d'oxyde de terres rares est additionnée de bromate de potassium en quantité stœchiométrique et laissée 1 h à ébullition. Après filtration, la solution est concentrée par évaporation au bain d'air.

Il reste dans le bromate ainsi obtenu, un peu de perchlorate de potassium. Celui-ci se concentre rapidement en tête du lingot lors des fusions successives.

Des essais préliminaires ont été faits pour déterminer le sens de déplacement des terres yttriques par rapport à l'yttrium. On a :

— dans la partie inférieure du lingot, concentration de dysprosium, gadolinium, lutécium;

— dans la partie supérieure : ytterbium, thulium, holmium et faiblement erbium.

Nous avons alors appliqué cette méthode à la purification d'oxyde d'yttrium déjà enrichi par échange d'ions. Les résultats sont donnés dans le tableau II, indiquant les teneurs en impureté de l'extrémité supérieure du lingot.

TABLEAU II.

	Teneur initiale ($\times 10^{-6}$).	Teneur après 5 passages.	Teneur après 10 passages.
Nd_2O_3	200	120	100
Sm_2O_3	1000	400	300
Gd_2O_3	1100	310	250
Dy_2O_3	710	350	250
Er_2O_3	275	300	340
Y_2O_3	99,67 %	99,85 %	99,88 %

La purification a été efficace pour l'ensemble des oxydes : néodyme, samarium, gadolinium, dysprosium dont la teneur totale est passée de 3 010 à 1180.10^{-6} en cinq passages et à 950.10^{-6} en dix passages. Par contre, l'erbium ne peut être éliminé et sa teneur a légèrement augmenté.

On remarque que l'efficacité des cinq premiers passages est plus grande que celle des cinq suivantes : l'équilibre de la distribution ultime est donc approchée. Continuer les passages de zone fondue ne permettrait pas de progrès de la purification.

TABLEAU III.

	Teneur initiale ($\times 10^{-6}$).	1re purification. Teneur après 10 passages.	2e purification. Teneur après 10 passages sur le produit de la 1re purification.
Nd_2O_3	250	100	50
Sm_2O_3	400	100	Limite sensibilité de 20
Gd_2O_3	300	140	35
Dy_2O_3	360	120	40
Er_2O_3	40	50	70
Y_2O_3	99,86 %	99,95 %	99,98 %

Un autre oxyde d'yttrium contenant peu d'erbium a été ensuite traité. Après dix passages, la partie supérieure purifiée, a été retirée et remplacée par du bromate initial. Cette opération, répété cinq fois a permis d'obtenir suffisamment de bromate purifié pour pouvoir l'utiliser comme produit de départ pour une nouvelle série de dix passages. Les résultats sont réunis dans le tableau III.

Les dosages sont faits par fluorescence X sur les oxydes en discriminant les énergies de façon à éliminer la majeure partie du rayonnement de fluorescence de l'yttrium, qui est gênant aux faibles teneurs des impuretés à doser.

En conclusion, on voit que l'yttrium ne peut être débarrassé de l'erbium par cette méthode. Par contre, les autres impuretés présentes : néodyme, samarium, gadolinium et dysprosium sont éliminées avec un facteur de purification de près de 4 pour dix passages. Pour dépasser alors la distribution ultime, il faut reprendre la portion purifiée pour une nouvelle opération. La teneur des impuretés, sans compter l'erbium, est ainsi passée de 1310 à 125.10^{-6}.

(*) Séance du 31 mai 1965.

(1) H. E. Kremers et T. Moeller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 1795.

(Laboratoires des Terres rares, C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la forme des domaines ordonnés dans des alliages* Ni_3Al *et* Ni_3Fe. Note (*) de Mme **Yvonne Calvayrac** et M. **Michel Fayard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Contrairement aux résultats généralement admis dans les alliages de structure $LI_2(Cu_3Au)$, les parois d'antiphase des deux alliages, étudiés par diffraction des rayons X ou par microscopie électronique, ne présentent pas d'orientation cristallographique préférentielle.

Les parois séparant les domaines ordonnés (parois d'antiphase) d'un alliage Cu_3Au sont disposées préférentiellement dans des plans (100). Ceci se manifeste par des largeurs différentes des raies de diffraction X de surstructure, dont l'interprétation complète a été faite par Wilson ([1]). L'examen direct des parois [Marcinkowski ([2])] par microscopie électronique en transmission, a confirmé ces résultats.

Nous avons étudié l'ordre, par diffraction des rayons X, dans des alliages fer-nickel de composition voisine de Ni_3Fe. Nous avons utilisé un montage diffractométrique en transmission où le rayonnement est focalisé par une lame de quartz courbe à grand rayon de courbure. Étant donné la forte texture (100) [001] de recristallisation des alliages fortement laminés, nous avons pu obtenir les raies (100) et (110) au lieu de la raie (100) seule, que donne le montage en réflexion ([3]).

Signalons quelques résultats de cette étude dont les détails vont être incessamment publiés :

a. La taille moyenne des domaines, calculée à partir de la largeur des raies de surstructure (100), est toujours identique à celle déduite de (110). Pour un échantillon recuit 19 jours à 497°C nous avons des largeurs à mi-hauteur de 0,200 et 0,220° θ respectivement pour (100) et (110). Ceci correspond à des tailles de domaines de 240 et 225 Å respectivement, compte tenu de la largeur instrumentale d'après la relation de Taylor liant la taille moyenne β à la largeur à mi-hauteur B et à la largeur instrumentale b en degrés 2θ :

$$\beta = \left[(B - b)\sqrt{B^2 - b^2}\right]^{\frac{1}{2}}.$$

b. Nous avons trouvé, pour une composition atomique de 74-26 une température critique de 520°C. La taille des domaines ordonnés croît donc au cours de recuits à la température de 518°C : un recuit de 5 jours à cette température faisant suite à un recuit de 6 jours à 497°C a conduit à des domaines de 325 Å de taille moyenne.

c. Le paramètre d'ordre n'est pas compatible avec les valeurs généralement admises pour les facteurs de diffusion f_{Fe} et f_{Ni} ([4]). Nous avons ainsi obtenu un rapport des intensités des raies (100) et (200) de 22.10^{-3} alors que pour $S = 1$ la valeur calculée de ce rapport était, pour l'échantillon en question, de 14.10^{-3} pour le rayonnement K_α du cobalt.

d. Le paramètre d'ordre baisse pour des températures de recuit comprises entre 505 et 518°C. La taille des domaines croît en même temps. L'ordre n'apparaît pas dans un échantillon recuit dans cet intervalle de température.

Nous avons introduit des parois d'antiphase dans Ni_3Al (alliage qui fond sans se désordonner) en faisant recristalliser un échantillon fortement laminé. Les domaines, trop grands pour être étudiés par diffraction des



Fig. 1. — Parois d'antiphase dans un alliage Ni_3Al.
Les cristaux I et II sont maclés. Plan de la feuille (112).

rayons X, sont observés en microscopie électronique en transmission. Ici encore, nous n'avons noté aucune orientation préférentielle des parois. Les deux micrographies électroniques montrent de tels défauts dus au déplacement des dislocations contenues dans le front de recristallisation. La matrice écrouie s'est ordonnée avant de recristalliser. On voit (*fig.* 1) les parois traverser le joint de macle cohérent (IJ), s'arrêter aux parties incohérentes de ce joint (A) ainsi que sur un joint de forte désorientation. Le « fond noir » de la figure 2 représente un cristal de la figure 1 où la tache de surstructure donnant le contraste est différente de celle de la figure 1. Des parois s'arrêtent sur un sous-joint (AB). En plus de

ces parois, qu'une étude plus poussée du contraste montre être du type 1/2 ⟨110⟩, nous avons noté aussi des défauts d'empilement qui sont aussi parois d'antiphase.

Ainsi la variation d'énergie des parois des domaines ordonnés dans Ni_3Fe et Ni_3Al, avec l'orientation cristallographique, ne semble pas présenter

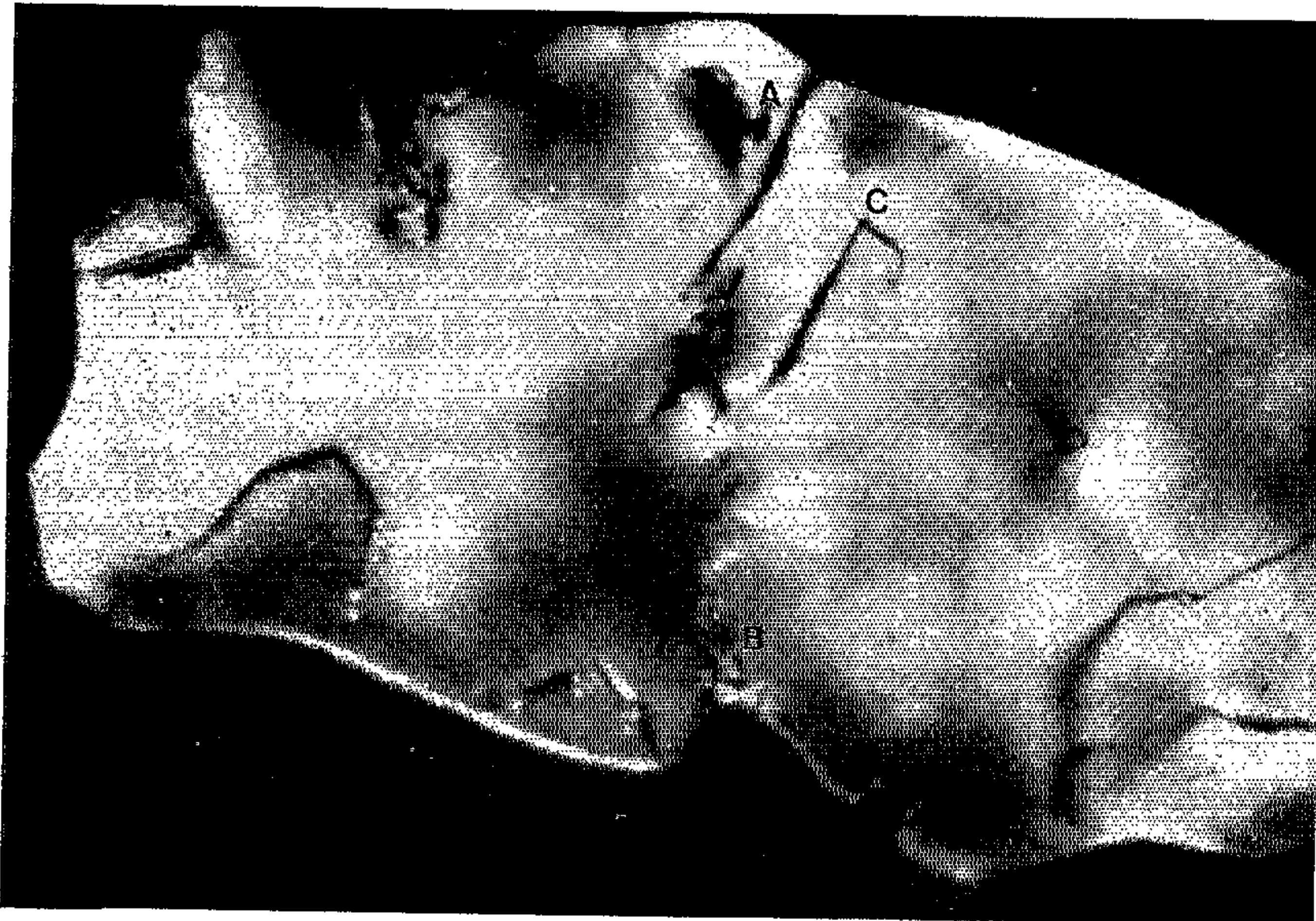


Fig. 2. — Fond noir relatif au cristal III de la figure 1. Noter l'intersection des parois en C.

de minimum très net pour les plans {100}. Or Flinn ([5]) montre que, dans le cas où l'on ne considère que les interactions entre premiers voisins, ce minimum est très accusé. Nous pensons donc qu'il faut faire intervenir les seconds voisins pour rendre compte de l'énergie de cohésion due à l'ordre, dans les deux alliages que nous avons étudiés.

(*) Séance du 31 mai 1965.

([1]) A. J. C. Wilson, *X Ray Optics*, Londres, 1949.
([2]) M. J. Marcinkowski, *Electron Microscopy and Strength of Crystals*, Interscience, New-York, 1963.
([3]) R. G. Treuting et Batterman, *J. Appl. Phys.*, 34, 1963, p. 2005.
([4]) *International Tables for X Ray Crystallography*, III, 1962.
([5]) P. A. Flinn, *Trans. A. I. M. E.*, 218, 1960, p. 145.

(*Laboratoire de Vitry, C. E. C. M. du C. N. R. S.* et *Laboratoire de Chimie appliquée, Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcaloïdes stéroïdiques* (¹). *Structure de la dictyolucidine et de la dictyolucidamine; nouveaux alcaloïdes du* Dictyophleba lucida *(K. Sch.) Pierre, Apocynacées.* Note (*) de MM. **Maurice-Marie Janot, Claude Monneret, Xavier Monseur, Qui Khuong-Huu** et **Robert Goutarel**, présentée par M. Marcel Delépine.

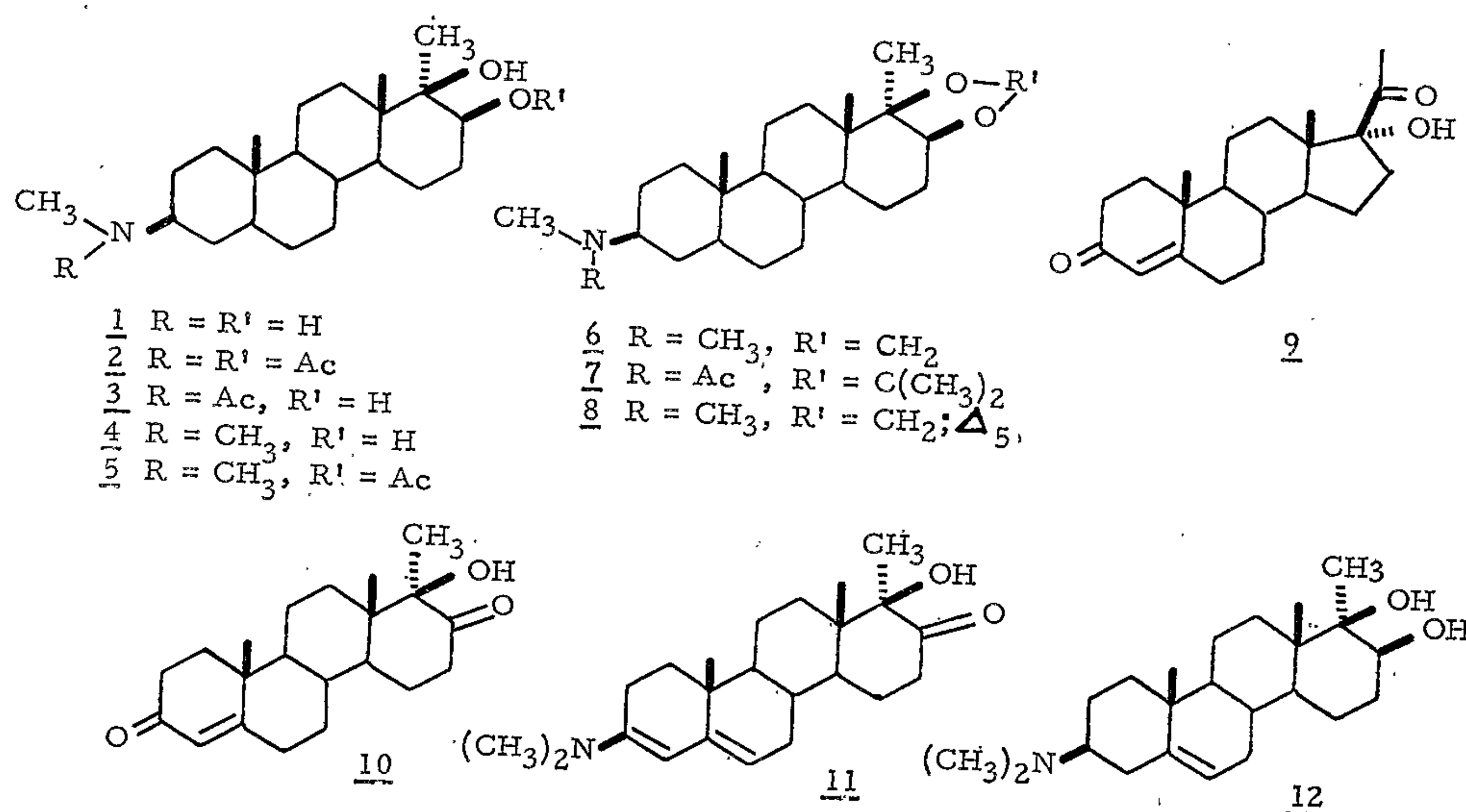
Deux nouveaux alcaloïdes retirés du *Dictyophleba lucida* appartiennent à la série du D-*homo* androstane-5α : la dictyolucidine, méthylamino-3β dihydroxy-17β; 17 *a*β méthyl-17 *a*α D-homo androstane-5α et la dictyolucidamine qui est le dérivé diméthylamino-3β correspondant.

Les alcaloïdes des Apocynacées appartiennent à deux groupes principaux : indoliques, fréquents dans la sous-famille des Plumiéroïdées et stéroïdiques qu'on rencontre principalement dans la sous-famille des Échitoïdées (²). Cette dernière règle présente quelques exceptions, puisque le genre *Holarrhena* R. Br., très riche en alcaloïdes stéroïdiques (conessine, etc.) appartient à la sous-famille des Plumiéroïdées. Le *Dictyophleba lucida* (K. Sch.) Pierre (syn. *Landolphia lucida* K. Sch.) constitue une nouvelle exception, cette espèce faisant partie de la tribu des Carissées, sous-tribu des Landolphiées, sous-famille des Plumiéroïdées. Des racines de cette plante, nous avons pu séparer, par chromatographie des alcaloïdes totaux, sept alcaloïdes (³) : trois étaient déjà connus, l'iréhine, diméthylamino-20α hydroxy-3β prégnène-5, l'iréhamine, méthylamino-20α hydroxy-3β prégnène-5 (⁴) précédemment retirées des feuilles du *Funtumia elastica* (Preuss) Stapf, et la chonemorphine, amino-3β diméthylamino-20α prégnane-5α, isolée des racines du *Chonemorpha fragrans* (Moon) Alston (⁵). Quatre sont nouveaux : la *dictyodiamine*, bis-méthylamino-3β, 20α prégnane-5α, la *dictyophlébine*, méthylamino-3β diméthylamino-20α prégnane-5α, la *dictyolucidine* et la *dictyolucidamine* dont la structure est établie dans la présente Note.

La dictyolucidine, 1, F 198°, $[\alpha]_D + 30°$ ($CHCl_3$, $c = 1$) répond à la formule brute $C_{22}H_{39}O_2N$ (⁶). Son spectre infrarouge indique la présence de fonctions alcools (3 500, 1080 et 1040 cm^{-1}); le spectre de masse confirme le poids moléculaire par un pic $M^+ = 349$, la présence d'un groupe méthylamino en position 3 dans un stéroïde ne comportant pas de double liaison en 5 étant indiquée par un pic de base à *m/e* 70 et par un pic secondaire à *m/e* 96. Le spectre de R. M. N. ($CDCl_3$) comporte quatre singulets dans la région des CH_3 : $\delta = 0{,}78.10^{-6}$ (CH_3 en 19), $1{,}10.10^{-6}$ (CH_3 en 18), $1{,}16.10^{-6}$ (CH_3 en 17 *a*) et $2{,}36.10^{-6}$ ($N-CH_3$), et un multiplet à $3{,}6.10^{-6}$ correspondant au proton en α d'un alcool secondaire. Les fonctions alcools sont caractérisées par un signal à $\delta = 2{,}08.10^{-6}$ ayant la forme d'un singu-

let, correspondant à deux protons par intégration et disparaissant après deutération.

L'acétylation (anhydride acétique et pyridine) conduit à une O, N-diacétyldictyolucidine, 2, cristallisée de l'acétone, F 220°, $[\alpha]_D + 18°$ ($CHCl_3$, $c = 0,8$), de formule brute $C_{26}H_{43}O_4N$, dont le spectre infrarouge présente les vibrations correspondant à une fonction alcool non acétylée à 1710 cm^{-1}. Dans le spectre de R. M. N. ($CDCl_3$), le multiplet du proton en α de la fonction alcool secondaire s'est déplacé à $4,8.10^{-6}$ et l'on observe les signaux des groupes $N-COCH_3$ et $O-COCH_3$ à $\delta = 2,10.10^{-6}$. La saponification partielle de la O, N-diacétyldictyolucidine (KOH méthanolique n) conduit à la N-acétyldictyolucidine, 3, F 278°, $[\alpha]_D + 9°$ ($CHCl_3$, $c = 1$), $C_{24}H_{41}O_3N$.



La dictyolucidamine, 4, $C_{23}H_{41}O_2N$, cristallise du méthanol, F 205°, $[\alpha]_D + 6°$ ($CHCl_3$, $c = 1$); le spectre de masse confirme le poids moléculaire par un pic $M^+ = 363$, et indique la présence d'un groupe diméthylamino en position 3 dans un stéroïde (pics m/e 84 et 110); spectre infrarouge : vibrations OH à 3 500, 1070 et 1050 cm^{-1}; spectre de R. M. N. : singulets à $\delta = 0,76.10^{-6}$ (CH_3 en 19); $1,10.10^{-6}$ (CH_3 en 18); $1,18.10^{-6}$ (CH_3 en $17a$); multiplet à $3,7.10^{-6}$ (proton en α d'un alcool secondaire).

L'acétylation conduit à une O-acétyl dictyolucidamine, 5, F 228-229°, $[\alpha]_D + 30°$ ($CHCl_3$, $c = 1,25$), $C_{25}H_{43}O_3N$; spectre infrarouge : bande ester acétique à 1724, 1250 et 1040 cm^{-1}; spectre de R. M. N. : déplacement du signal du multiplet à $4,87.10^{-6}$, signal du $O-COCH_3$, singulet à $2,10.10^{-6}$.

Le traitement, au bain-marie, de la dictyolucidine et de la dictyolucidamine par un mélange d'acide formique et de formaldéhyde conduit, pour les deux alcaloïdes, à un même dérivé 6, le diméthylamino-3 β méthy-

lène-dioxy-17β, 17*a*β méthyl-17*a*α D-homo androstane-5α, F 134-135°, $C_{24}H_{41}O_2N$. Le groupe méthylène-dioxy est indiqué dans le spectre de R. M. N. par un signal à allure de doublet à $\delta = 4{,}98.10^{-6}$ correspondant à deux protons. Ce résultat démontre que la dictyolucidamine est la N-méthyldictyolucidine et que, dans les deux alcaloïdes, les deux fonctions alcools secondaires et tertiaire sont *cis* et portées par des carbones voisins. L'existence d'un glycol *cis* est démontrée, d'autre part, par la préparation de l'acétonide de la N-acétyl dictyolucidine, 7, $C_{27}H_{45}O_3N$, F 150° (hexane), $[\alpha]_D + 46°$ ($CHCl_3$, $c = 1$). Les deux CH_3 du groupe acétonide sont signalés dans le spectre de R. M. N. ($CDCl_3$) par deux singulets à $\delta = 1{,}38$ et $1{,}50.10^{-6}$.

Les structures proposées pour ces deux alcaloïdes sont démontrées par la synthèse du composé 6. La transposition cétolique, en milieu alcalin, des céto-20 hydroxy-17α stéroïdes conduit aux céto-17 hydroxy-17*a* méthyl-17*a* D-homo correspondants [7]. Le traitement de l'hydroxy-17α progestérone, 9, dans la potasse éthanolique donne, avec un rendement de 60 %, après chromatographie, l'hydroxy-17*a*β dicéto-3,17 méthyl-17*a*α D-homo androstène-4, 10, F 190°, $[\alpha]_D + 61°$ ($CHCl_3$, $c = 1$).

L'énamine 11 a été préparée selon une méthode décrite par Johnson [8] par action de la diméthylamine. Cette énamine réduite sans purification ultérieure par le borohydrure de potassium dans le méthanol fournit un mélange de diols 17α et 17β, dans lequel prédomine le diméthylamino-3β dihydroxy-17β, 17*a*β méthyl-17*a*α androstène-5, 12. Le traitement de ce mélange par l'acide formique-formaldéhyde conduit, à partir du diol *cis*, 12 au diméthylamino-3β méthylène-dioxy-17β, 17*a*β méthyl-17*a*α androstène-5, 8; ce dernier, réduit en solution acétique par l'hydrogène, en présence de charbon palladié, conduit au diméthylamino-3β méthylène-dioxy-17β, 17*a*β méthyl-17*a*α androstane-5α, identique au composé 6 préparé à partir de la dictyolucidine et de la dictyolucidamine.

La présence d'alcaloïdes dérivés des D-homo stéroïdes suggère qu'il doit exister, au cours du métabolisme de la plante, des stéroïdes hydroxy-17α céto-20 dont l'isomérisation en D-homo est réalisée *in vivo*; en effet, si l'on peut admettre qu'une isomérisation en composés hydroxy-17*a*β céto-17 méthyl-17*a*α D-homo androstane-5α ait pu avoir lieu à partir de stéroïdes hydroxy-17α céto-20, au cours de l'extraction en milieu alcalin, il apparaît impossible qu'une réduction du cétol en diol *cis* se produise dans les mêmes conditions.

Les structures proposées pour la dictyolucidine, méthylamino-3β dihydroxy-17β, 17*a*β méthyl-17*a*α D-homo androstane-5α, 1, et pour la dictyolucidamine, diméthylamino-3β dihydroxy-17β, 17*a*β méthyl-17*a*α D-homo androstane-5α, 4, sont confirmées par la préparation d'un certain nombre de dérivés qui seront décrits dans un Mémoire [3] comportant toutes les données expérimentales.

(*) Séance du 31 mai 1965.

(1) Alcaloïdes stéroïdiques XXXIX : Mme F. Khuong-Huu-Lainé, N. G. Bisset et R. Goutarel, *Ann. pharm. fr.*, 1965 (sous presse).

(2) R. Goutarel, *Les alcaloïdes stéroïdiques des Apocynacées* (*Actualités scientifiques et industrielles*, Hermann, Paris, 1964).

(3) M.-M. Janot, C. Monneret, X. Monseur, R. Kocjan, Q. Khuong-Huu et R. Goutarel, *Bull. Soc. Chim.*, 1965 (à paraître).

(4) M. Truong-Ho, X. Monseur, Q. Khuong-Huu et R. Goutarel, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 2332.

(5) A. Chatterjee et B. Das, *Chem. Ind.*, 1959, p. 1445; *Ibid.*, 1960, p. 290.

(6) Les composés décrits donnent des analyses centésimales satisfaisantes.

(7) J. von Euw et T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta*, 24, 1941, p. 879; H. E. Stavely, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 489; C. W. Shoppee et D. A. Prins, *Helv. chim. Acta*, 26, 1943, p. 185; D. K. Fukushima, S. Dobriner, M. S. Heffler, T. H. Kritchevsky, F. Herling et G. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6585.

(8) W. S. Johnson, V. J. Bauer et R. W. Franck, *Tetrahedron Letters*, no 2, 1961, p. 72.

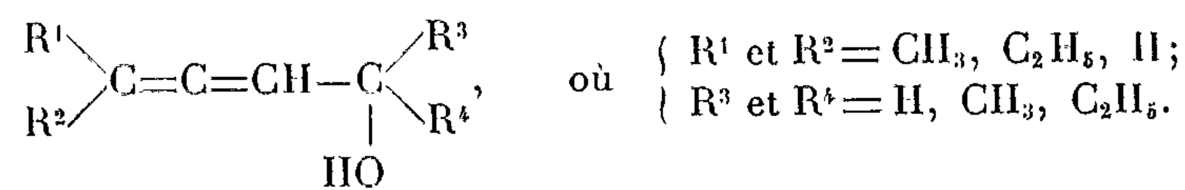
(*C. N. R. S., Institut de Chimie des Substances naturelles, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle méthode de synthèse des alcools alléniques.* Note (*) de MM. **Marcel Bertrand** et **Robert Maurin**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'addition du dibromocarbène sur la double liaison d'alcools α, β-éthyléniques conduit à des alcools gem-dibromocyclopropaniques. Ces derniers traités par le butyllithium donnent les alcools alléniques correspondants.

Le réarrangement du squelette carboné des composés gem-dibromocyclopropaniques formés lors de l'addition des dihalogénocarbènes sur les oléfines est utilisé fréquemment pour introduire l'enchaînement allénique dans une molécule [(1), a].

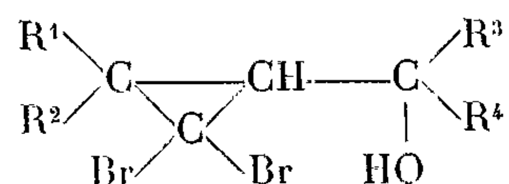
Nous avons pensé utiliser cette méthode pour réaliser la synthèse d'alcools α-alléniques du type



Les premiers essais furent effectués non sur les alcools éthyléniques, mais sur leurs éthers tétrahydropyranniliques. Ils nous ont conduits aux dérivés gem-dibromocyclopropaniques normalement attendus donnant après traitement par le butyllithium des éthers tétrahydropyranniliques à enchaînement allénique, dont le spectre infrarouge présente à 1960 cm^{-1} la bande caractéristique de la vibration ν_{as} >C=C=C<. Ces éthers soumis à l'hydrolyse par le mélange acide sulfurique-méthanol-eau, sont transformés en étheroxydes diéniques résultant vraisemblablement de la réaction entre le méthanol et les alcools alléniques formés intermédiairement. Pour cette raison, la méthode a été abandonnée et la réaction a été effectuée directement sur les alcools α, β-éthyléniques.

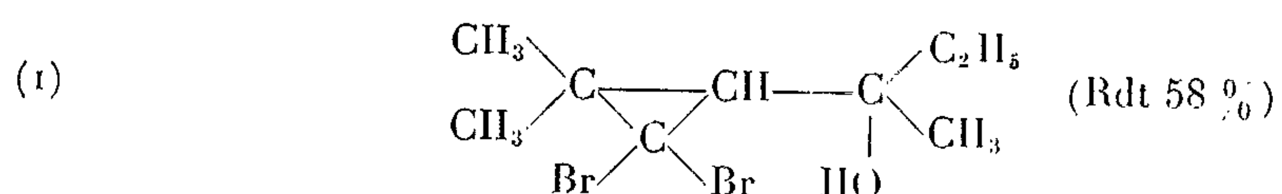
La synthèse proposée comporte deux étapes :

1° *Obtention d'alcools gem-dibromocyclopropaniques substitués.* — L'addition du dibromocarbène sur les doubles liaisons est maintenant bien connue (2). En appliquant la réaction aux alcools α, β-éthyléniques on obtient des composés du type



Les produits d'addition dans lesquels la fonction alcool est primaire ou secondaire ont un point d'ébullition très élevé; ceci nous a conduits, après avoir chassé le solvant sous un vide poussé, à les soumettre à l'état brut à l'action du butyllithium. L'un d'eux (I) obtenu à partir d'un alcool

tertiaire a pu être isolé,

(I) 

$\acute{E}_{0,5}$ 67°C; n_D^{22} 1,519; d_4^{22} 1,4974; R. M., exp. 60,808; calc. 59,217; spectre infrarouge : ν_{OH} à 3 571 cm^{-1} (très aiguë); bandes à 1007, 1048, 804 et 713 cm^{-1} [3] caractéristiques du système >C—C< (avec CBr_2).

Étant donné ce qu'on sait de la réactivité des oléfines vis-à-vis du dibromocarbène dans les conditions étudiées [[1], b], on observe, comme on pouvait le prévoir, que le dibromocarbène s'additionne très mal sur la double liaison de l'alcool crotylique et pratiquement pas sur celle de l'alcool allylique.

Une remarque intéressante peut être faite à propos de cette réaction : un alcool α, β-éthylénique tertiaire traité par le bromoforme en présence d'un important excès de tertiobutylate de potassium (2,4 fois la quantité théorique) ne conduit pas au dérivé d'addition attendu. La réaction se poursuit et il semble qu'on assiste à une substitution intramoléculaire de l'un des bromes du cycle par l'ion alcoolate formé par échange de proton avec l'excès de tertiobutylate de potassium, réaction qui s'accompagne d'un clivage du cycle carboné. Cette réaction inattendue peut être rapprochée de certains résultats obtenus par M. Bertrand et A. Bezaguet [4] qui ont étudié en particulier l'action de la morpholine sur les méthylène-dihalogénocyclopropanes. On isole, en définitive, un dérivé auquel peut être attribuée la structure suivante :

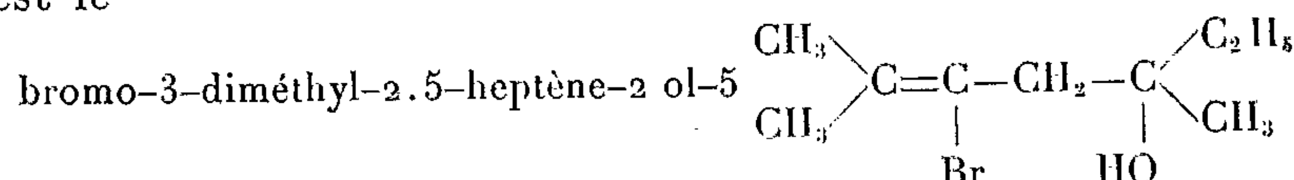


$\acute{E}_{3,5}$ 59-60°C; n_D^{23} 1,48; d_4^{23} 1,224; R. M., exp. 50,827; calc. 50,503.

Analyse : CHBr, calculé %, C 49,3; H 6,85; Br 36,5; trouvé %, C 48,99; H 7,3; Br 40,5; spectre infrarouge : 1667 cm^{-1} >C=C<; 847 cm^{-1} (forte); 1163 cm^{-1} (faible) >C—C< (pont O); spectre R. M. N. : signal à $\delta = 3{,}31 \cdot 10^{-6}$ (hydrogène lié au carbone du groupement époxydique). Un multiplet centré à $\delta = 1{,}83 \cdot 10^{-6}$ et dont l'intégration correspond à 6 protons (hydrogènes des groupements méthyle en position allylique). On n'observe aucun signal attribuable à un proton vinylique, ce qui confirme la position assignée au brome.

Cet époxyde bromé ne réagit pas avec le bromure d'éthylmagnésium. Il est, par contre, réduit quantitativement par l'hydrure double de lithium

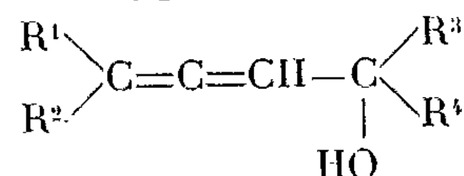
et d'aluminium dans le tétrahydrofuranne à l'ébullition [(5), (6)]. Le produit obtenu est le

bromo-3-diméthyl-2.5-heptène-2 ol-5 

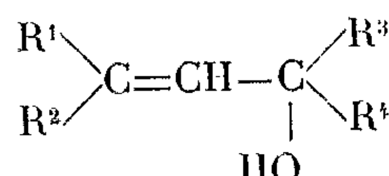
$\text{É}_{2,5}$ 76°C; n_D^{25} 1,488; d_4^{25} 1,178; R. M., exp. 54,05; calc. 52,585; spectre infrarouge : 3 448 cm^{-1} ν_{OH}; 1149 cm^{-1} ν_{CO}; 1639 cm^{-1} >C=C< ; spectre R. M. N. : $\Delta\delta = 1{,}91.10^{-6}$ et $1{,}81.10^{-6}$; on observe deux pics correspondants à deux groupements méthyle non équivalents et à $\delta = 2{,}47.10^{-6}$ le signal du proton du groupement hydroxyle. Le fait que les deux protons du groupement méthylène donnent un singulet à $\delta = 2{,}73.10^{-6}$ confirme cette structure. L'étude de cette réaction qui conduit à des composés pouvant présenter un intérêt pour des synthèses ultérieures, est actuellement poursuivie.

2° *Obtention des alcools alléniques.* — On utilise le mode opératoire suivant : le butyllithium (30 % d'excès) dans l'éther anhydre est introduit goutte à goutte, sous agitation dans le dérivé gem-dibromocyclopropanique étendu de son volume d'éther anhydre, la température étant maintenue au voisinage de — 35°C.

Divers alcools alléniques du type



ont été obtenus à partir des alcools éthyléniques



et leurs constantes physiques sont rassemblées dans le tableau suivant :

	$R^1 = CH_3$, $R^3 = R^4 = H$.			$R^1 = R^2 = R^3 = CH_3$.		
	$R^2 = H$.	$R^2 = CH_3$.	$R^2 = C_2H_5$.	$R^4 = H$.	$R^4 = CH_3$.	$R^4 = C_2H_5$.
É (°C)	$49/_8$	$53\text{-}54/_7$	$53{,}5/_{4,5}$	$46\text{-}47/_5$	$58\text{-}59/_{16}$	$58\text{-}58{,}5/_{7,5}$
Rdt (%)	–	43	34	44	65	33
n_D^t	1,445 (24°C)	1,4723 (18°C)	1,4697 (20°C)	1,462 (24°C)	1,4576 (22°C)	1,465 (24°C)
d_4^t	–	0,8822 (18°C)	0,873 (20°C)	0,865 (24°C)	0,843 (22°C)	0,859 (24°C)
R. M. exp.	–	31,1	35,774	35,59	40,75	45,055
R. M. calc.	–	30,499	35,117	35,117	39,73	44,35
Spectre infrarouge (cm^{-1}) :						
ν_{OH}	3311	3362	3333	3344	3367	3367
ν_{CO}	1010	1010	1005	1075	1143	1143
ν_{as} >C=C=C<	1961	1980	1961	1969	1969	1969

L'examen des spectres de R. M. N. de ces alcools, enregistrés sur Varian A 60 (réf. T. M. S.), confirme la structure proposée. Ils présentent tous un massif centré entre $\delta = 4{,}97$ et $5{,}12.10^{-6}$ correspondant à un proton vinylique.

En conclusion, les alcools éthyléniques peuvent être utilisés comme point de départ dans la synthèse des alcools alléniques. La méthode paraît générale et permet l'obtention des trois types d'alcools, tant primaires et secondaires que tertiaires. Elle peut donc venir en complément des méthodes déjà connues [(7), (8), (9)].

(*) Séance du 31 mai 1965.

(1) KIRMSE, *Carbène chemistry*, *a.* p. 173; *b.* p. 164.
(2) W. V. E. DOERING et A. K. HOFFMANN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 6162.
(3) S. TOBEY et R. WEST, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 56.
(4) M. BERTRAND et A. BEZAGUET, Communication personnelle.
(5) M. ELIEL et J. P. FREEMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 923.
(6) J. E. JOHNSON, R. H. BLIZZARD et H. X. CARHART, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 3664.
(7) V. A. KORMER et A. A. PETROV, *Zhus. Obschei. Wins.*, 30, 1960, p. 3890.
(8) M. BERTRAND et J. LE GRAS, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1305.
(9) W. D. CELMER, I. A. SALOMONS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 3430.

(*Faculté des Sciences,*
place Victor-Hugo, Marseille, 3e, *Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des dérivés de l'acide cinéolique*. Note (*) de MM. **Raymond Quelet**, **Pierre Berçot** et **Vu Moc Thuy**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'étude comparative de deux séries de dérivés issus de l'acide cinéolique et de son anhydride montre que dans l'action des réactifs nucléophiles sur l'un ou l'autre de ces composés l'attaque porte d'abord sur le groupe carbonyle de la fonction acide fixée sur le carbone tertiaire, en α de l'oxygène du cycle tétrahydropyrannique.

L'acide cinéolique ou *acide* (±) *triméthyl*-2.2.6 *tétrahydropyranne dicarboxylique*-3.6-*cis* qui peut avoir la conformation (I) constitue un produit intermédiaire d'une préparation facile [1] à partir duquel différentes séries de dérivés bifonctionnels peuvent être aisément édifiés.

Parmi ces dérivés, on trouve une série de monoamides préparés en 1892 par G. Elkeles [2] par action de l'ammoniac et de diverses amines sur l'anhydride cinéolique (II). L'auteur qui représente ces composés par une formule brute : $(C_8H_{14}O)\langle^{CONHR}_{COOH}$ ne dispose d'aucune donnée permettant de préciser leur structure.

Il en est de même pour l'ester monoéthylique obtenu en 1900 par H. Rupe [3] en même temps que l'ester diéthylique par action de l'acide sur l'éthanol en présence d'acide chlorhydrique.

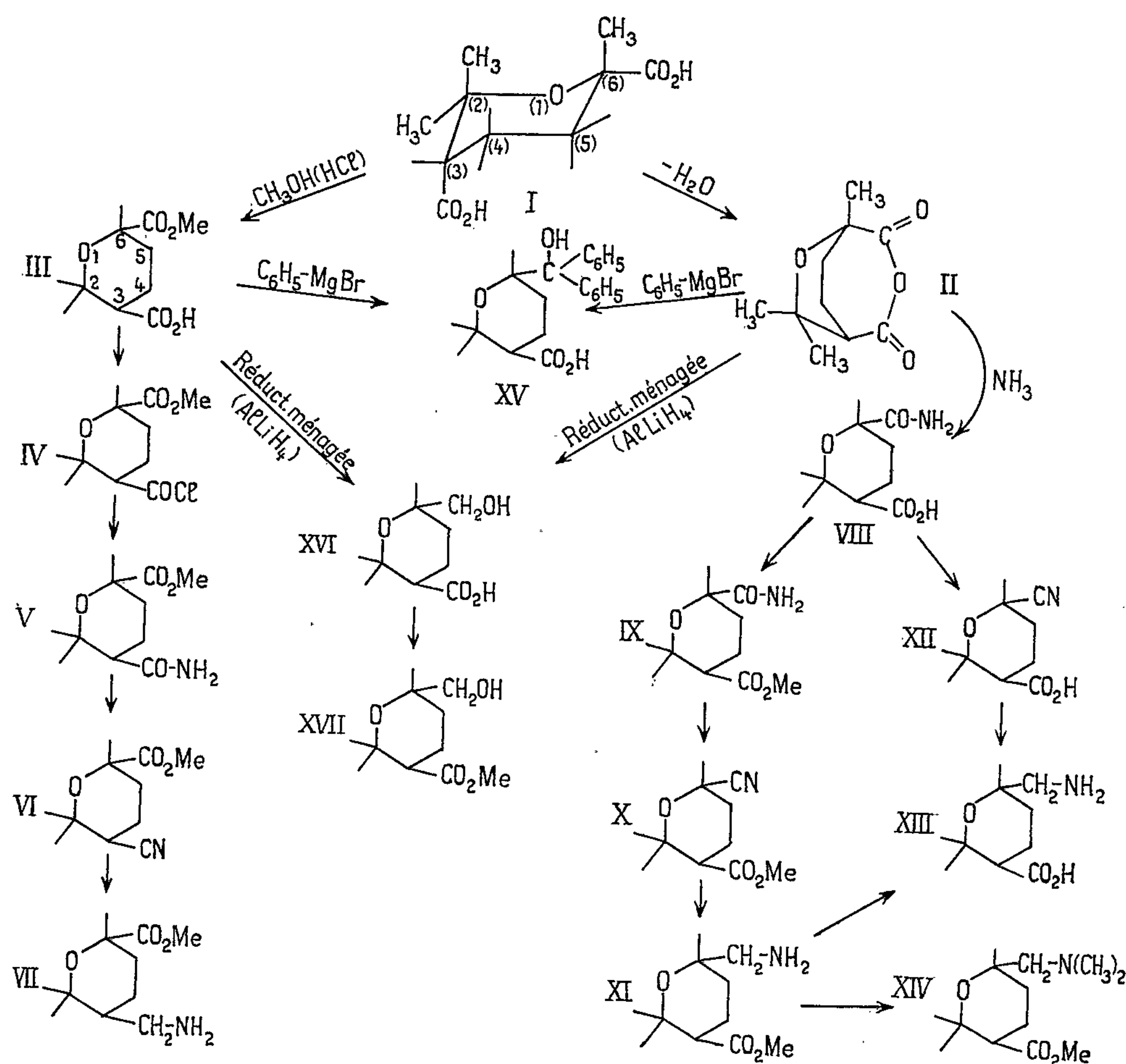
Par la suite, H. Rupe et R. Zweidler [4] ont étudié l'action des organomagnésiens sur l'anhydride cinéolique et démontré que l'attaque portait sur le carbonyle fixé en position 6 sur le carbone tertiaire du cycle tétrahydropyrannique.

En possession de ces quelques données, nous avons entrepris une étude systématique portant sur un certain nombre de produits obtenus à partir de l'acide et de son anhydride dans le but de préciser leur structure. Les transformations effectuées et les structures attribuées aux différents dérivés sont schématisés dans le tableau I.

1. *Dérivés du monoester méthylique* (III) (*carboxy*-3 *méthoxycarbonyl*-6 *triméthyl*-2.2.6 *tétrahydropyranne*). — L'estérification directe de l'acide cinéolique par l'alcool méthylique en présence d'un peu d'acide sulfurique (acide, 4 g; méthanol, 50 ml; H_2SO_4, 0,1 ml; chauffage à reflux, 6 h) fournit l'ester méthylique (Rdt 70 %) auquel nous pouvons attribuer la formule (III) en nous basant tout d'abord sur le fait expérimental suivant : traité par le bromure de phényl-magnésium, cet ester nous a donné (Rdt 70 %) l'acide alcool (XV) : *acide triméthyl*-2.2.6 (*diphényl méthylol*)-6 *tétrahydropyranne carboxylique*-3, F 163° identique au produit obtenu en soumettant au même traitement l'anhydride cinéolique et dont la structure a été établie par Rupe et Zweidler (*loc. cit.*).

A partir du monoester (III) nous avons préparé les composés suivants : chlorure d'acide-ester (IV), par action du chlorure de thionyle en présence de pyridine; amide-ester (V) en traitant le chlorure par NH_3 à froid; nitrile-ester (VI) en déshydratant le précédent par la méthode de Delaby (action de $POCl_3$ dans pyridine); amino-ester (VII) par hydrogénation catalytique du nitrile.

TABLEAU I.



Dans tous ces composés qui appartiennent à la série A du tableau II, le groupe CO_2Me est fixé sur le carbone 6 du cycle tétrahydropyrannique.

2. La deuxième partie de notre travail concerne la préparation d'une autre série de dérivés où figurent des isomères des précédents et dans lesquels un groupe CO_2H ou CO_2Me est fixé au carbone 3 du cycle tétrahydropyrannique (série B du tableau II).

Le produit de départ est l'amido-acide obtenu par action de l'ammoniac sur l'anhydride cinéolique et auquel nous attribuons la formule (VIII) (*carboxy*-3 *triméthyl*-2.2.6 *tétrahydropyranne carbonamide*-6). La déshydra-

TABLEAU II.

(A) (B)

N°	R.	R'.	Formule brute.	Structure.	Rdt. (%).	Constantes physiques.	Analyses. Calculé %. C.	Calculé %. H.	Calculé %. N ou Cl.	Trouvé %. C.	Trouvé %. H.	Trouvé %. N ou Cl.
III........	CH_3	CO_2H	$C_{11}H_{18}O_5$	A	70	F 123-124°	57,38	7,88	–	57,65	7,97	–
IV........	CH_3	COCl	$C_{11}H_{17}O_4Cl$	A	89	$É_{0,03}$ 74° n_D^{17} 1,4733	53,12	6,89	14,28	53,39	7,08	14,5
V.........	CH_3	$CONH_2$	$C_{11}H_{19}O_4N$	A	70	F 142°	57,65	8,35	6,11	58,06	8,15	6,25
IX........	CH_3	$CONH_2$	»	B	70	F 138°	»	»	»	57,41	8,47	6,22
VI........	CH_3	CN	$C_{11}H_{17}O_3N$	A	85	F 86°	62,54	8,11	6,63	62,47	8,16	6,83
X.........	CH_3	CN	»	B	92	$É_{0,02}$ 70° n_D^{19} 1,4577	»	»	»	62,39	8,33	6,91
VII.......	CH_3	$CH_2—NH_2$	$C_{11}H_{21}O_3N$	A	–	F 126° (s'oxyde à l'air)	–	–	6,51	–	–	6,80
VII *bis*.....		(picrate)	$C_{17}H_{24}O_{10}N_4$	A	–	F 231°	45,94	5,45	12,61	46,25	5,79	12,78
XI........	CH_3	CH_2NH_2	$C_{11}H_{21}O_3N$	B	70	$É_{0,02}$ 67-70° $n_D^{19,5}$ 1,4723	61,38	9,84	6,51	61,43	9,78	6,69
XI *bis*.....		(picrate)	$C_{17}H_{24}O_{10}N_4$	B	–	F 165°	–	–	12,61	–	–	12,86
VIII.......	H	$CONH_2$	$C_{10}H_{17}O_4N$	B	–	F 210°	55,80	7,96	6,51	55,01	7,69	6,35
XII.......	H	CN	$C_{10}H_{15}O_3N$	B	–	F 133-134°	60,90	7,69	7,10	60,73	8,19	7,27
XIII.......	H	CH_2NH_2	$C_{10}H_{19}O_3N$	B	50	F 285° (déc.)	59,68	9,52	6,96	59,97	9,64	7,13
XIV.......	CH_3	$CH_2N(CH_3)_2$	$C_{13}H_{25}O_3N$	B	–	Liquide n_D^{22} 1,4590	64,16	10,36	5,76	64,65	10,48	5,94
XV........	H	$—C(OH)(C_6H_5)_2$	$C_{22}H_{26}O_4$	B	73	F 163°	74,53	7,40	–	74,47	7,47	–
XVI.......	H	CH_2OH	$C_{10}H_{18}O_4$	B	63	F 126°	59,39	8,97	–	59,22	8,85	–
XVII......	CH_3	CH_2OH	$C_{11}H_{20}O_4$	B	87	$É_{0,02}$ 75 $n_D^{23,5}$ 1,468	61,09	9,32	–	60,84	9,18	–

tation de cet amide qui s'effectue assez mal conduit au nitrile-acide (XII), d'où dérive par hydrogénation catalytique, l'amido-acide (XIII). Il est plus avantageux de passer par l'amido-ester (IX) [obtenu par action de $CH_3OH + HCl$ sur l'amido-acide (VIII)] qui se déshydrate dans de bonnes conditions en donnant le nitrile-ester (X) [isomère de (VI)] à partir duquel on peut revenir à l'amino-acide (XIII) en passant par l'intermédiaire de l'amino-ester (XI), isomère de (VII).

La comparaison des constantes physiques de ces composés avec celles des composés de la série A qui ont même composition centésimale montre qu'il s'agit de composés différents (*voir* tableau II). C'est ce qui découle également de la confrontation des spectres infrarouges et de R. M. N., mais pour aucun des produits précédents il n'est possible de tirer de ces spectres des arguments valables en faveur de l'une ou l'autre des structures possibles.

3. *Produits de réduction du carboxy*-3 *méthoxy-carbonyl*-6 *triméthyl*-2.2.6 *tétrahydropyranne* (III) *et de l'anhydride cinéolique.* — La réduction de l'anhydride cinéolique par $AlLiH_4$ fournit normalement le glycol correspondant ([5]). En opérant avec une quantité limitée d'hydrure double (0,5 mole pour 1 mole d'anhydride) et à température moins élevée, nous avons obtenu (Rdt 63 %) un acide alcool (XVI), F 126° qui est identique à celui qui résulte de la réduction ménagée du monoester (III) ou de son homologue éthylique. Ce composé est bien l'*acide méthylol*-6 *triméthyl*-2.2.6 *tétrahydropyranne carboxylique*-3, car il donne un ester méthylique (XVII) avec lequel on obtient un spectre R. M. N. caractéristique montrant la présence d'un groupe CH_2OH sur un carbone tertiaire.

De cette étude on peut tirer les conclusions suivantes : traité par les alcools, l'acide cinéolique donne d'abord des monoesters par estérification sélective du groupe carboxyle fixé sur le carbone tertiaire (position 6) du cycle tétrahydropyrannique. De même, les réactifs nucléophiles attaquent l'anhydride cinéolique sur le carbonyle situé en α du carbone tertiaire.

La réactivité particulière de ce carbonyle s'explique en faisant intervenir l'influence de l'atome d'oxygène du cycle et par le fait que l'encombrement stérique est plus important au voisinage du deuxième groupe CO.

(*) Séance du 17 mai 1965.

([1]) WALLACH et GILDEMEISTER, *Ann. Chem.*, 246, 1888, p. 268.
([2]) G. ELKELES, *Ann. Chem.*, 271, 1892, p. 20.
([3]) H. RUPE, *Ber.*, 33, 1900, p. 1133.
([4]) H. RUPE et R. ZWEIDLER, *Helv. Chim. Acta*, 23, 1940, p. 1025.
([5]) F. DALLAKER, I. ABROGGEN, H. KRINGS, B. LAURS et M. LIPP, *Ann. Chem.*, 647, 1961, p. 23.

(*Laboratoire de Chimie organique II, Faculté des Sciences de Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des thiophène-dicarboxaldéhydes-2.3 et -2.4*. Note (*) de MM. **Paul Pastour**, **Paul Savalle** et **Paul Eymery**, présentée par M. Georges Champetier.

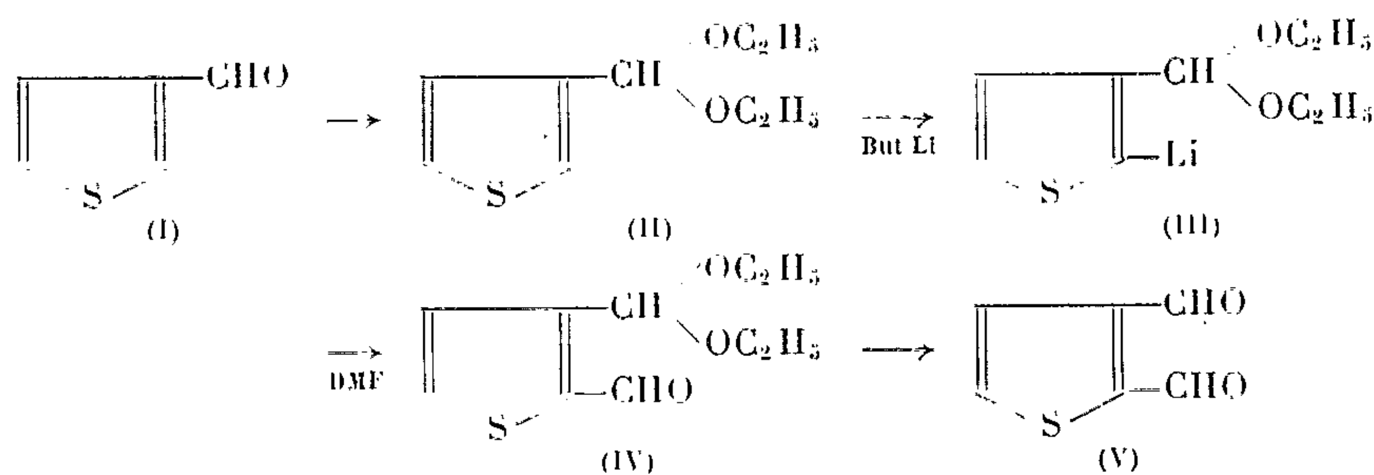
On a préparé le thiophène dicarboxaldéhyde-2.3 à partir du méthyl-3 thiophène et le thiophène dicarboxaldéhyde-2.4 à partir du dicyano-2.4 thiophène.

Tous les dialdéhydes du thiophène sont maintenant connus. Le diformyl-2.5 thiophène a été préparé par Vaysse et l'un de nous [1] puis par Goldfarb et coll. [2] et enfin par Robba [3]; le -2.4 par Goldfarb [4] puis par Robba [3]; le -3.4 par Trofimenko [5] puis par Robba [3] et enfin le -2.3 par Robba [3].

Nous avons obtenu, par d'autres voies, les dialdéhydes -2.3 et 2.4 en partant du méthyl-3 thiophène et du dicyano-2.4 thiophène.

I. Préparation du thiophène dicarboxaldéhyde-2.3. — A partir du méthyl-3 thiophène nous avons synthétisé le thiophène carboxaldéhyde-3 qui a été transformé en acétal diéthylique.

Sur ce dernier nous avons fait agir sous azote le butyl-lithium à — 40°C; le lithium se fixe en 2. Par action du diméthyl formamide puis hydrolyse nous avons obtenu le thiophène dicarboxaldéhyde-2.3 :



Notons que Gronowitz et ses collaborateurs ont également métalé en 2 par le butyl-lithium le (thiényl-3)-2 dioxolanne-1.3 [6]. La préparation du thiophène carboxaldéhyde-3 (I) est conforme aux descriptions de la littérature [[7], [8]].

L'acétal (II) est obtenu par action de l'orthoformiate d'éthyle sur l'aldéhyde avec un rendement de 90 %, $É_{13}$ 96°C; n_D^{20} 1,4875.

Analyse : $C_9H_{14}O_2S$, calculé %, C 58,02; H 7,57; trouvé %, C 57,6; H 7,15.

L'aldéhyde acétal (IV) est un liquide, $É_1$ 123°C; n_D^{20} 1,519. Il est préparé avec un rendement de 85 %.

Analyse : $C_{10}H_{14}O_3S$, calculé %, C 56,04; H 6,58; trouvé % C 56,3; H 6,7.

Il donne une dinitro-2.4 phénylhydrazone, F 179°C.

Analyse : $C_{16}H_{18}N_4O_6S$, calculé %, C 48,72; H 4,60; N 14,20; trouvé %, C 48,5; H 4,8; N 14,2.

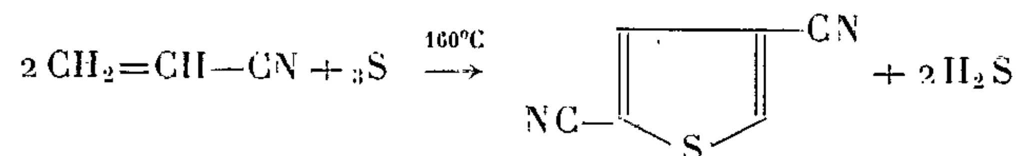
Le thiophène dicarboxaldéhyde-2.3 est préparé par hydrolyse chlorhydrique de l'acétal (IV); c'est un solide blanc qui fond à 78°C ainsi que l'indique Robba ([3]). Le rendement de cette opération est 85 %.

Nous l'avons identifié par la préparation de l'acide thiophène dicarboxylique-2.3 (F 273°C déc.), du diester méthylique correspondant (F 34°C), et enfin de la thiéno-[2.3-*d*] pyridazine décrite par Robba ([9]) (F 166°C).

Le thiophène dicarboxaldéhyde-2.3 donne une bis-dinitro-2.4 phénylhydrazone (F 312°C déc.).

Analyse : $C_{18}H_{12}N_8O_8S$, calculé %, C 43,20; H 2,4; N 22,40; trouvé %, C 43,3; H 2,6; N 22,1.

2. Préparation du thiophène dicarboxaldéhyde-2.4. — L'accès aux dérivés disubstitués-2.4 du thiophène est en général malaisé; toutefois le traitement de l'acrylonitrile par le soufre à l'autoclave permet d'obtenir sans difficulté le dicyano-2.4 thiophène ([10]) :



Le rendement est faible (5 %) mais la facilité de mise en œuvre de la réaction compense cet inconvénient. C'est pourquoi nous avons essayé de préparer le thiophène dicarboxaldéhyde-2.4 à partir du dinitrile.

Ce composé fond à 163°C; il est réduit par l'hydrure de diisobutylaluminium en dialdéhyde avec un rendement de l'ordre de 85 %. Pour cela on fait agir sous azote l'hydrure mixte sur le dinitrile en solution benzénique et après réaction puis hydrolyse on recueille le dialdéhyde : F 80-81°C.

Analyse : $C_6H_4O_2S$, calculé %, C 51,43; H 2,86; trouvé %, C 51,5; H 2,8.

Bis-dinitro-2.4 phénylhydrazone : F 290°C déc.

Analyse : $C_{18}H_{12}N_8O_8S$, calculé % C 43,20; H 2,40; N 22,40; trouvé %, C 43,5; H 2,7; N 22,4.

Dioxime : F 222°C, déc.

Analyse : $C_6H_6N_2O_2S$, calculé %, C 42,35; H 3,53; N 16,44; trouvé %, C 42,7; H 3,6; N 16,8.

Nous avons également préparé à partir du dialdéhyde et afin de l'identifier, l'acide thiophène dicarboxaldéhyde-2.4 (F 280°C déc.) et le diester méthylique correspondant (F 123°C).

(*) Séance du 3 mai 1965.
(1) M. VAYSSE et P. PASTOUR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 3, 1964, 1964, p. 469.
(2) ROGOVIK et GOLDFARB, *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, Ser. Khim, 12, 1963, p. 2178.
(3) M. ROBBA, R. C. MOREAU et B. ROQUES, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3568.
(4) Y. L. GOLDFARB, Y. B. VOLKENSHTEIN et B. V. LOPATIN, *Zhur. Obshch. Khim.*, 34, 1964, p. 969.
(5) S. TROFIMENKO, *J. Org. Chem.*, 29, n° 10, 1964, p. 3046.
(6) S. GRONOWITZ, B. GESTBLOM, B. MATHIASSON, *Arkiv Kemi*, 20, 1963, p. 407.
(7) CAMPAIGNE et LESUEUR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 1555.
(8) *Organic Syntheses*, Collect. vol. IV, p. 918.
(9) M. ROBBA, R. C. MOREAU et B. ROQUES, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4726.
(10) A. BANTJES, Can. Patent, n° 672.716.

(*I. N. S. de Chimie industrielle* et *Faculté des Sciences de Rouen, Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Spectres d'absorption et spectres de fluorescence de quelques dérivés cobaltothiocyaniques organiques.* Note (*) de M. **Pierre Mesnard** et Mlle **Jeanne Lagubeau**, présentée par M. René Fabre.

Les spectres d'absorption dans l'ultraviolet et les spectres de fluorescence de quelques dérivés cobaltothiocyaniques ont été comparés avec ceux des bases correspondantes. Ils permettent d'interpréter la nature des composés étudiés.

Dans le but de préciser la nature des dérivés cobaltothiocyaniques dont l'étude a fait l'objet de deux Notes précédentes, [(1), (2)], nous avons déterminé les spectres d'absorption dans l'ultraviolet et les spectres de fluorescence de quelques-uns d'entre eux.

1. Spectres d'absorption dans l'ultraviolet. — Nous avons comparé les spectres fournis par quelques dérivés de la série de la pyridine et de la série de la phénothiazine, par les bases correspondantes, par le réactif cobaltothiocyanique (1). Nos résultats sont consignés dans le tableau I.

Tableau I.

	Concentration (g/l dans $CHCl_3$).	λ_{max} (mμ).
Réactif	–	274
Pyridine	0,09	Absence de pic
Complexe de la pyridine	0,07	350
Méthyl-3 pyridine	0,12	Absence de pic
Complexe de la méthyl-3 pyridine	0,02	345
Diméthyl-3.4 pyridine	0,07	Absence de pic
Complexe de la diméthyl-3.4 pyridine	0,05	343
Chlorpromazine	0,03	310
Complexe de la chlorpromazine	0,03	310
Lévomépromazine	0,03	309
Complexe de la lévomépromazine	0,01	309
Prométhazine	0,03	305
Complexe de la prométhazine	0,03	305

2. Spectres de fluorescence. — Notre étude a porté sur quelques dérivés de la série de la phénothiazine et sur les bases qui leur ont donné naissance. Les maximums de fluorescence figurent au tableau II.

Tableau II.

	Maximun de fluorescence (mμ).
Chlorpromazine	540-550
Complexe de la chlorpromazine	540-550
Lévomépromazine	530-540
Complexe de la lévomépromazine	530-540
Prométhazine	530-540
Complexe de la prométhazine	530-540

3. Discussion des résultats. — 1° *Cas des bases pyridiques.* — Les bases étudiées ne possèdent pas de pic caractéristique dans l'ultraviolet, alors que, pour leurs dérivés cobaltothiocyaniques, on note un maximum d'absorption, différent d'autre part de celui du réactif qui a servi à les préparer. Il semble que nous ayons affaire à de véritables complexes.

2° *Cas des bases phénothiaziniques.* — Les bases et leurs dérivés cobaltothiocyaniques présentent les mêmes maximums d'absorption et les mêmes spectres de fluorescence. Il s'agirait donc, dans ce cas, de sels doubles, plutôt que de complexes.

Conclusion. — L'étude des spectres d'absorption dans l'ultraviolet et des spectres de fluorescence conduisent à considérer les dérivés cobaltothiocyaniques, soit comme des complexes, soit comme des sels doubles, suivant la base d'où ils dérivent.

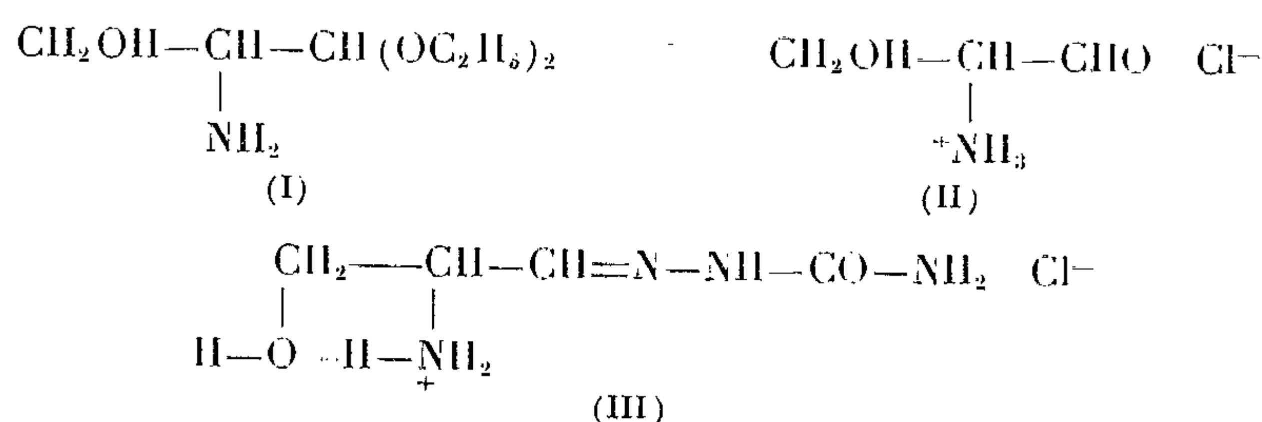
(*) Séance du 31 mai 1965.

(1) P. Mesnard et J. Lagubeau, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3051.
(2) P. Mesnard et J. Lagubeau, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3993.

(*Laboratoire de Chimie organique et Chimie analytique de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Bordeaux.*)

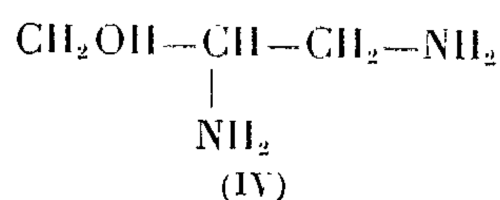
CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouveaux dérivés du dl-amino-2 désoxy-2 glycéraldéhyde.* Note (*) de M. **Alain Veyrières**, transmise par M. Raymond Cornubert.

Nous avons décrit, dans une Note précédente [1], un essai de préparation du chlorhydrate de l'hydroxy-3 amino-2 propanal (II) par hydrolyse acide de l'acétal (I), qui nous a donné une poudre blanche déliquescente, brunissant dès que le pH dépasse 4. A partir de cette poudre, nous avons pu préparer une *semicarbazone-chlorhydrate* bien caractérisée. Pour celle-ci, une étude détaillée par R. M. N. [2] a confirmé, depuis, la structure chélatée (III).



Avec la même poudre amorphe, la phénylhydraziné donne une petite quantité de glycéraldéhyde-osazone (F 133-134°C) [*cf.* [1]] et surtout une phénylhydrazone non cristallisée. Cette dernière a été caractérisée par une hydrogénation catalytique en présence de nickel de Raney dans les conditions ordinaires, qui donne la diamine (IV) [*picrate* : F 216-217°C; *cf.* [3]] avec un rendement global de 20 % à partir de la poudre amorphe.

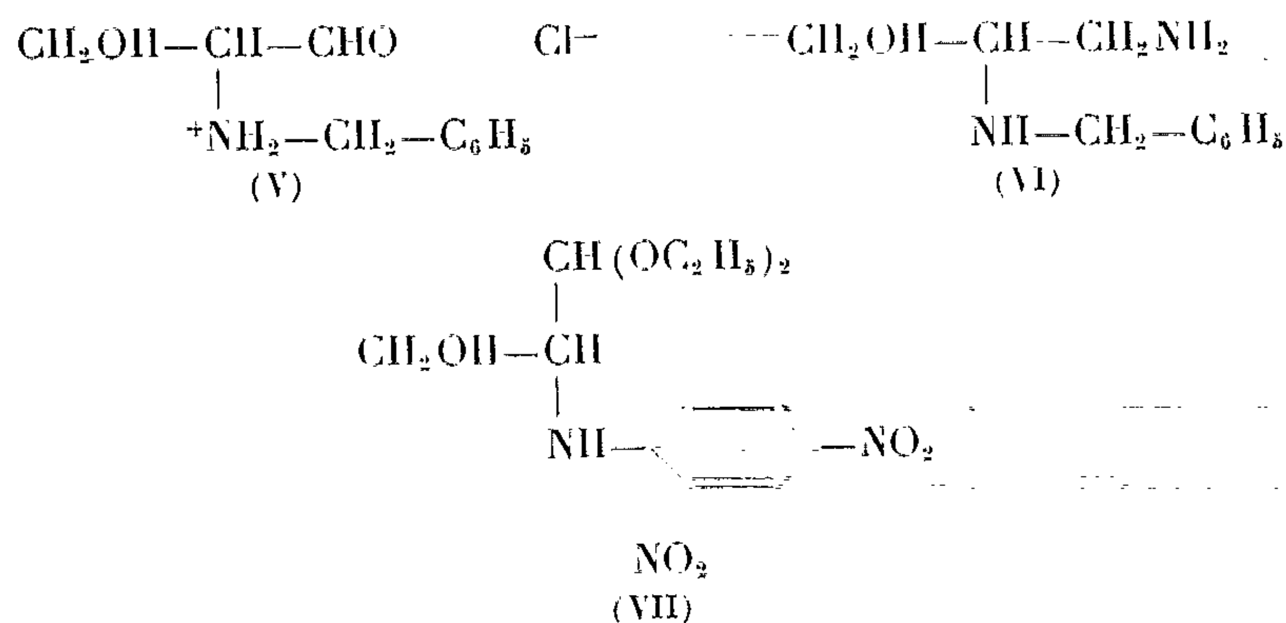
Les réactions sont celles qu'on peut attendre d'un composé de structure (II), mais nous ne savons rien sur le degré de polymérisation éventuelle de la molécule.



Nous avons préparé le dérivé N-benzylé de (I) par la suite de réactions déjà décrite [1], en partant du benzylamino-2 diéthoxy-3.3 propanoate d'éthyle [4], réduit par $LiAlH_4$ en diéthoxy-3.3 benzylamino-2 propanol ($É_{0,2}$ 130-135°C; n_D^{25} 1,502; *picrate* : F 91-92°C) avec un rendement de 60 %. L'hydrolyse acide énergique de cet acétal donne encore une poudre amorphe, instable, sans doute (V), ou un polymère, convertible par traitement à la phénylhydrazine suivi de réduction catalytique, en diamine (VI) (*picrate* : F 186-187°C).

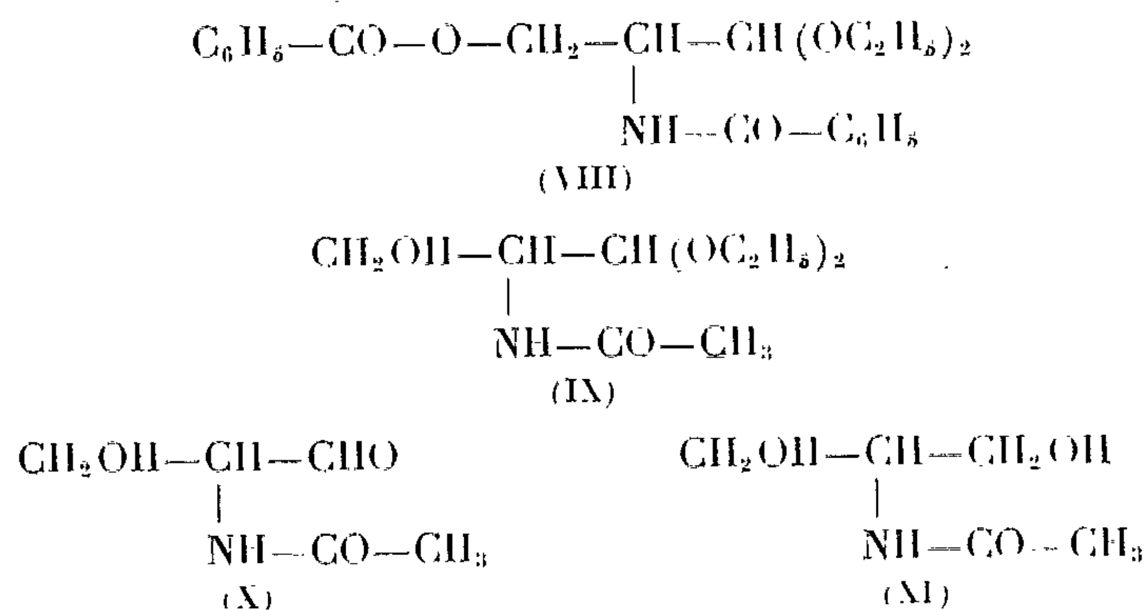
Par action du dinitro-2.4 fluorobenzène, dans l'acétone aqueuse en présence de Na_2CO_3, sur l'amino-2 diéthoxy-3.3 propanol (I) nous avons

obtenu quantitativement le dinitrophénylamino acétal (VII) (F 68-69°C). Mais par hydrolyse acide, ce corps subit une coupure entre C_2 et N, et on n'isole que la dinitro-2.4 aniline :



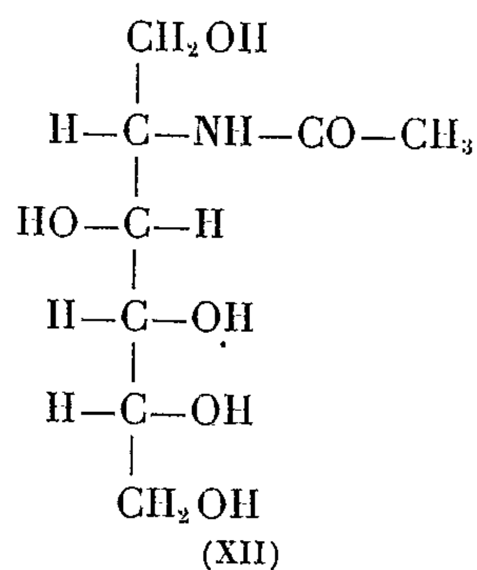
Nous avons alors examiné des dérivés N-acylés, pour atténuer la réactivité de l'azote et faciliter l'hydrolyse de l'acétal. Le traitement du composé (I) par le chlorure de benzoyle dans le chloroforme en présence de pyridine donne un *bis-benzoate*-O, N (VIII) (F 109,5-110°C), mais on n'a pas pu obtenir par hydrolyse l'aldéhyde correspondant. Il se forme cependant transitoirement, car nous avons pu isoler sa *dinitro*-2.4 phénylhydrazone (F 194-196°C), par action prolongée, sur l'acétal, du réactif en solution dans HCl 2 *n*.

L'acétylation par l'anhydride acétique de l'aminoacétal (I) dissous dans le méthanol est sélective sur l'azote et conduit quantitativement à l'acétamido aldéhyde (IX) (F 66-70°C). Ce composé est hydrolysé par chauffage pendant 5 mn à 100°C dans H_2SO_4 0,1 *n*; après neutralisation au carbonate de baryum, on n'a pas pu isoler l'aldéhyde (X) de la solution aqueuse obtenue, mais la réduction immédiate par $NaBH_4$ donne l'*acétamido*-2 *propanediol* connu (XI) [F 87-88°C; *cf.* ([5])] avec un rendement de 75 % à partir de l'acétal. La *dinitro*-2.4 *phénylhydrazone* de l'aldéhyde (X) s'obtient directement à partir de l'acétal dans HCl 2 *n* (F 196-201°C).



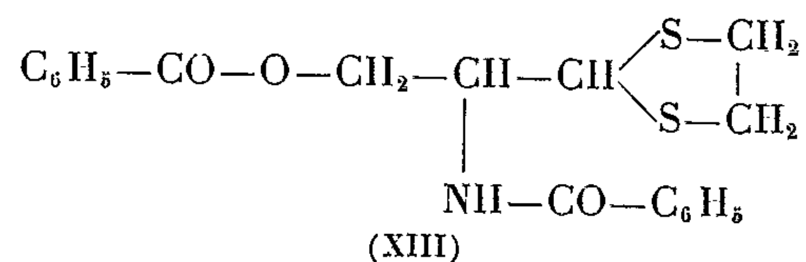
A. B. Foster et D. Horton ([5]) ont admis la présence en solution aqueuse de l'isomère L de l'aldéhyde (X) après oxydation periodique de l'acéta-

mino-2 déoxy-2 D glucitol (XII). Nous avons répété leur dégradation et vérifié l'identité des corps en solution par chromatographie sur papier.

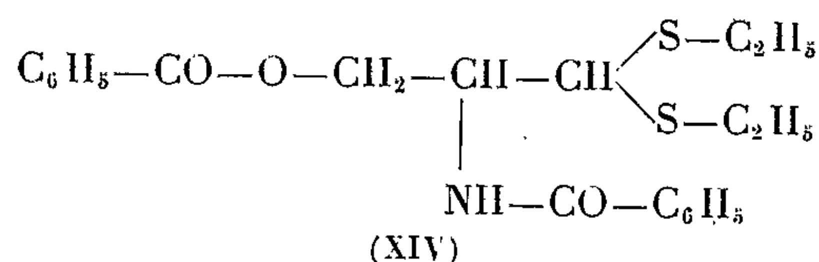


(XII)

Nous avons également préparé avec des rendements voisins de 60 % les nouveaux *mercaptals benzoylés* (XIII) (F 166-166,5°C) et (XIV) (F 131-133°C Ils ont résisté à toute tentative d'hydrolyse en présence de chlorure mercurique.



(XIII)



(XIV)

Nous avons obtenu des analyses satisfaisantes pour tous les composés mentionnés en italique dans cette Note.

(*) Séance du 31 mai 1965.

(1) S. DAVID et A. VEYRIÈRES, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3059.
(2) P. GRANGER, *Thèse de Doctorat de 3e cycle*, Nancy, 1964.
(3) E. PHILIPPI et R. SEKA, *Ann. Chem.*, 433, 1923, p. 93.
(4) J. A. KING et F. H. MC MILLAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 1239.
(5) A. B. FOSTER et D. HORTON, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 1894.

(*Laboratoire de Chimie des Composés biologiques, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

GÉOLOGIE STRUCTURALE. — *Les phénomènes tectoniques liés au charriage des terrains secondaires sur la bordure Sud-Est du massif de Mouthoumet (Corbières orientales, Aude).* Note (*) de M. **Pierre Lespinasse**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La cartographie détaillée de la région d'Embres, entre Saint-Jean-de-Barrou et le col de Nouvelle, montre la superposition des éléments suivants : Trias inférieur (?)-moyen autochtone, Keuper décollé, paquets disjoints de Muschelkalk allochtone, enfin ensemble jurassique des Corbières orientales dont la base est souvent jalonnée par des copeaux de Paléozoïque.

La région envisagée se situe entre le massif paléozoïque de Mouthoumet et le bord occidental du plateau jurassique et crétacé de Périllos. Des recherches ont été menées dans ce secteur par L. Barrabé [1], dont les travaux sont malheureusement restés inachevés et récemment par M. Mattauer [2]. Une cartographie détaillée au 20 000e amène aux conclusions suivantes :

1° Le Trias transgressif est discordant sur les terrains primaires autochtones. A 300 m au Sud-Ouest d'Embres on peut observer sur les schistes ordoviciens environ 3 m de pélites rouges et de marnes gréseuses (Permien ou Trias inférieur ?). Plus haut l'on doit attribuer au Muschelkalk 4 m de calcaires dolomitiques bruns, massifs, tachés de vert, surmontés par des marnes blanches ou roses et des dolomies en plaquettes (7 à 8 m) passant vers le haut à des dolomies cloisonnées.

Au Nord-Est d'Embres, le Trias débute directement sur le socle par quelques mètres de calcaires dolomitiques, parfois caverneux, renfermant à leur base des fragments de schistes verdâtres paléozoïques : le substratum est alors nettement rubéfié.

2° L'examen de la bordure ouest de la couverture triasique montre que le Keuper marno-gypsifère repose sur les différents termes du Muschelkalk autochtone, ou même parfois *directement sur les schistes paléozoïques.* Ce fait indique un décollement important du Keuper au-dessus du Muschelkalk.

3° Tout un ensemble de copeaux de Muschelkalk allochtone, d'importance très variable, est lié à ce Keuper. On peut distinguer :

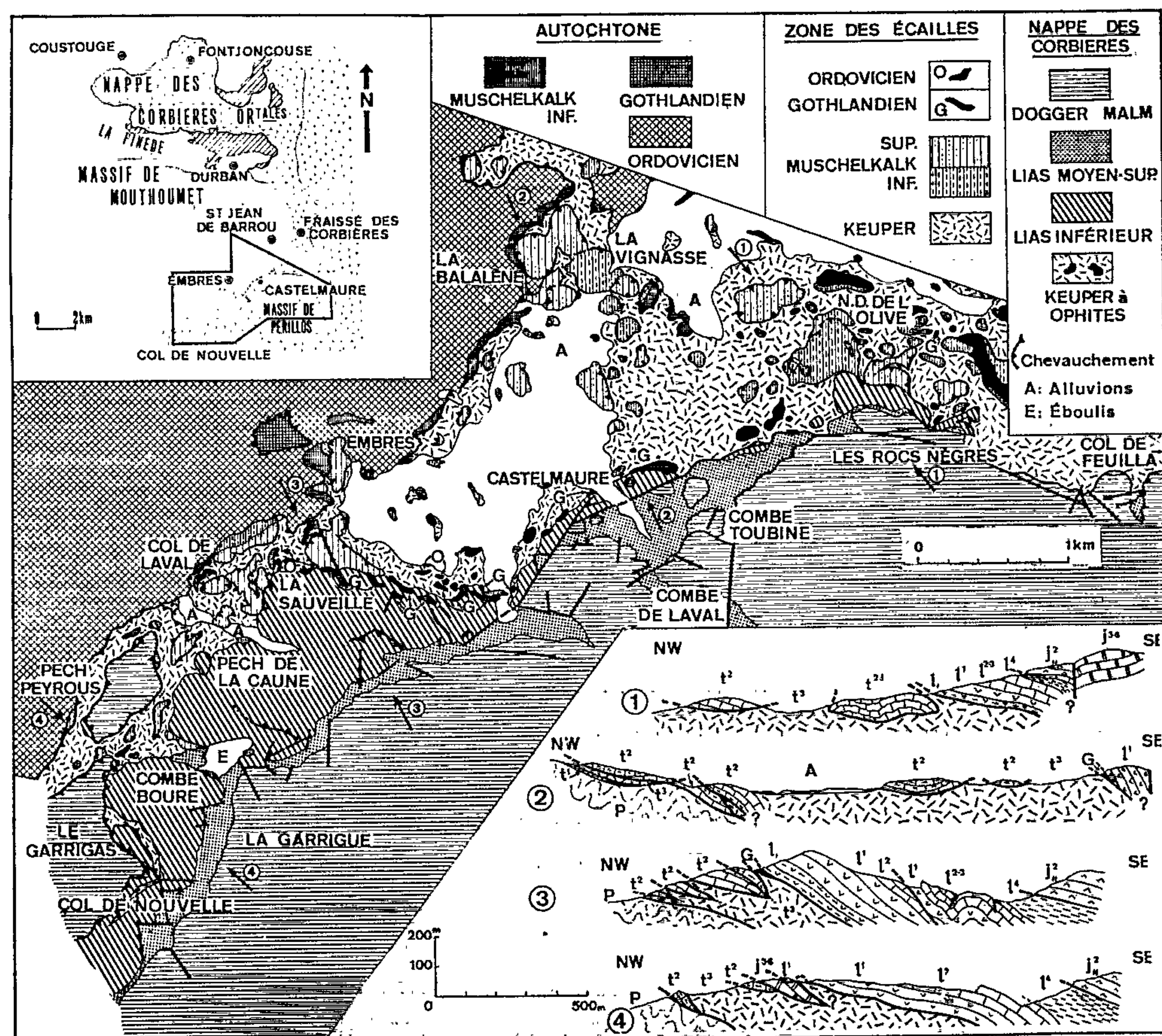
a. des marnes micacées contenant à la Vignasse : *Myophoria goldfussi* Alb. (dét. Mme S. Freneix); des calcaires lumachelliques riches en débris de Lamellibranches indéterminables ainsi qu'en articles d'*Encrinus*.

b. des calcaires vermiculés et des calcaires en plaquettes, parfois à concrétions siliceuses, du Muschelkalk supérieur, constituant des *écailles empilées* au Sud d'Embres ou des *dalles rabotées* sur le Keuper (La Balalène);

c. des calcaires bleutés et des dolomies grises en plaquettes attribuables au Muschelkalk inférieur, fichés dans les marnes du Keuper (Notre-Dame-

de-l'Olive); des calcaires dolomitiques jaunâtres en petits bancs et des cargneules. Ces derniers niveaux, englobés dans le Keuper ou bien flottant sur celui-ci, sont très généralement broyés. On ne peut de ce fait être affirmatif quant à leur âge.

4° La zone triasique complexe qui vient d'être décrite est surmontée par la série jurassique des Corbières orientales.



Carte géologique de la région d'Embres et coupes interprétatives.

P. Paléozoïque; G, Gothlandien; t, Muschelkalk inférieur; t^2, Muschelkalk supérieur; t^{2d}, Muschelkalk dolomitique; t^3, Keuper; l, Rhétien; l^1, Hettangien; l^{2-3}, Sinémurien-Pliensbachien; l^4, Toarcien; J^2, Dogger dolomitique; J^{3-6}, Kimméridgien.

Un chapelet de petits affleurements paléozoïques jalonne un accident important à la base de cette série, au Sud immédiat et à l'Est d'Embres. Ces paquets de Paléozoïque s'observent entre le col de Laval et le Nord-Est de Castelmaure, sur une longueur totale de 3 km environ. D'autres minuscules paquets de Gothlandien sont englobés dans le Keuper à l'Est de la chapelle de Notre-Dame-de-l'Olive.

a. L'étude du soubassement Nord de la Sauveille permet de reconnaître localement des fragments de schistes et aussi de grès-quartzites ordoviciens ou des schistes noirs gothlandiens mêlés au Keuper, puis plus haut des lames de Gothlandien écrasé séparant plusieurs niveaux écaillés de Rhétien (lumachelles et calcaires oolithiques en plaquettes).

b. Au Sud-Ouest de Castelmaure, on retrouve de petits affleurements de schistes gothlandiens noir violacé, parfois ferrugineux, dans le contact Lias-Keuper [fait brièvement mentionné en 1922 par L. Barrabé ([3])].

c. La colline de Castelmaure (Rhétien, Hettangien) est bordée au Nord par un important liseré de Gothlandien et également par quelques paquets de dolomie ferrugineuse attribuable au Dévonien (200 m au Nord des ruines du château).

La structure du Lias inférieur dans les collines au Sud d'Embres est assez complexe, du fait que cet ensemble calcaro-dolomitique est compris entre les deux masses plastiques du Keuper et du Lias marneux.

Au col de Nouvelle, le Lias calcaro-dolomitique est ployé en un pli couché vers le Nord-Ouest (à flanc inverse très laminé) chevauchant du Jurassique supérieur. Cette structure s'interrompt brusquement vers le Nord-Est où l'on n'observe plus que deux grands panneaux de Lias inférieur (Pech de la Caune et la Sauveille) en série normale, séparés localement par une surface de contact anormal.

Entre Castelmaure et les Rocs Nègres, les marnes du Lias élevé arrivent directement au contact du Keuper. Ce dispositif peut s'expliquer aisément en admettant un décollement au-dessus du Lias calcaire qui n'affleure plus que de façon discontinue dans cette zone.

La tectonique du Dogger-Malm en bordure du massif de Périllos est beaucoup plus simple. Mais cet ensemble a glissé au-dessus du Lias marneux. Des phénomènes de rabotage font disparaître le plus souvent la base du Jurassique moyen (calcaires lités à niveaux pisolitiques) et amènent les dolomies noires à *Nerinea bathonica* Rig. et Sauv. ([1]) du Bathonien à reposer sur les marnes toarciennes ou aaléniennes (marnes à *Gryphæa pictaviensis* Hébert et *Gryphæa sublobata* Desh.). Ce rabotage est bien observable à la Combe Toubine.

Il faut remarquer en outre la présence au Sud-Ouest d'Embres, d'importants lambeaux calcaires de Jurassique supérieur à *Favreina*, isolés du massif de Périllos (Pech Peyrous et le Garrigas) s'appuyant sur le Paléozoïque par l'intermédiaire des marnes du Keuper. Ce fait implique un cheminement appréciable de ces calcaires qui ont ainsi dépassé vers le Nord-Ouest les termes plus anciens de la série jurassique.

5° On a enfin la preuve de *mouvements posthumes*. Diverses anomalies de structure affectant en particulier la terminaison méridionale du Pech de la Caune traduisent des poussées locales vers le Sud-Ouest, de direction contraire à celle des mouvements tangentiels principaux des Corbières orientales. On notera ainsi que les plateaux calcaires sont limités au Nord par une série de failles verticales, en relais, dessinant dans leur ensemble un accident courbe convexe vers le Nord.

Conclusions. — Le Trias qui surmonte au Sud-Est le massif primaire de Mouthoumet possède les caractères déjà définis au Nord de Saint-Jean-de-Barrou ([5]) : série transgressive sur le socle, Keuper systématiquement décollé et déplacé vers le Nord-Ouest, innombrables paquets de Muschelkalk, tantôt écaillé sur lui-même, tantôt en glaçons isolés nageant sur le Keuper ou englobés dans sa masse. La situation de ces paquets implique des déplacements de l'ordre de 2 à 3 km aux environs de Saint-Jean-de-Barrou.

Cependant l'intérêt structural du secteur dont j'avais la charge réside surtout dans l'existence de lames de Paléozoïque qui séparent le Trias autochtone ou parautochtone d'avec la masse jurassique. Cela entraîne pour cette dernière un déplacement fort considérable mais qu'il est impossible de chiffrer ici. On peut raisonnablement y voir la base de la « nappe des Corbières orientales » définie par L. Barrabé. Ainsi s'expliqueraient sans peine les laminages et les rabotages qui, à la faveur des niveaux plastiques, particulièrement du Lias supérieur, s'opèrent dans la série jurassique. Il n'est pas sans intérêt de rappeler qu'à l'Est de Castelmaure, le puissant ensemble carbonaté du Dogger-Malm arrive souvent au contact direct, suivant une surface plus ou moins horizontale, avec le Keuper : ce rabotage évident s'accorde avec un déplacement tangentiel important.

(*) Séance du 24 mai 1965.

([1]) L. Barradé, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, C. R. coll. camp., 30, n° 162, 1925, p. 11-18.

([2]) M. Mattauer, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1961, p. 119-120.

([3]) L. Barrabé, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, C. R. coll. camp., n° 151, 27, 1922, p. 21-31.

([4]) J. Sarfati, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1963, p. 234-236.

([5]) J.-M. Vila, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2865.

(*Laboratoire de Géologie générale à la Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

TECTONIQUE. — *Indices d'une néotectonique affectant la terminaison Sud-Est du Pays de Bray.* Note (*) de MM. **Alphonse Blondeau**, **Claude Cavelier** et **Charles Pomerol**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Dans une Note antérieure (1) nous avions déjà montré l'influence de la tectonique du Pays de Bray sur les formations paléogènes au voisinage de sa terminaison orientale. De nouvelles investigations, que nous pensons développer dans une plus longue étude destinée à la *Revue de Géographie physique et de Géologie dynamique*, nous permettent de conclure aujourd'hui à l'*existence d'au moins deux phases récentes de soulèvement du Sud-Est du Pays de Bray*, dont le rejeu quaternaire a déjà été envisagé par M. J. Graindor (2).

La première phase de soulèvement a débuté après le dépôt des alluvions de haut niveau (niveau de 30 m) datées de l'Acheuléen évolué (3). Ces alluvions ont en effet été érodées dans la vallée de l'Oise entre Creil et Beaumont, alors qu'elles subsistent localement à l'amont et à l'aval de ces localités, ainsi que dans les vallées affluentes de la rive droite. Le mouvement positif s'est poursuivi pendant le dépôt des bas niveaux (Moustérien) et des très bas niveaux (Age du Renne), peu développés à la traversée de l'anticlinal.

D'autre part, à la fin de cette phase et pendant la période de rémission qui lui succède, le ruissellement (vallée de Blaincourt) et la solifluxion (Pays de Thelle) entraînaient vers des zones plus basses les limons déposés sur le plateau du Thelle, laissant sur place d'innombrables silex empâtés dans une matrice argilo-sableuse (Novillers-les-Cailloux), tandis qu'en contre-bas se développait un glacis limoneux ennoyant les reliefs et comblant les vallées.

Après une période de rémission, postérieure à l'âge du Renne et correspondant à la transgression flandrienne, une seconde phase de soulèvement, post-glaciaire, s'est manifestée. Elle se traduit par :

1° l'érosion des alluvions modernes du fond du lit de l'Oise à la traversée de l'anticlinal, où l'eau coule même, localement, sur le fond rocheux, ce qui ne s'observe nulle part ailleurs;

2° la diminution anormale de la pente de l'Oise à l'amont de l'anticlinal (89 mm/km dans le bief de Creil) et par contre son exagération à l'aval (130 mm/km dans le bief de l'Isle-Adam);

3° l'engorgement des vallées de l'Oise et de ses affluents avec formation de lacs à palaffittes, aujourd'hui transformés en marais tourbeux à l'amont de l'anticlinal (Bresles, Sacy-le-Grand);

4° la déviation de part et d'autre de l'axe du cours inférieur de la Nonette vers le Nord et de celui de la Vieille-Thève vers le Sud;

5° le creusement, au voisinage de la terminaison périclinale, de ravins aux versants abrupts (30°), encaissés de 10 m environ dans des vallées dissymétriques antérieures. Il s'agit là d'un réseau embryonnaire, inconnu ailleurs, témoin d'un creusement linéaire intense, postérieur aux phénomènes de solifluxion qui n'affectent pas le modelé des versants.

Ce mouvement positif post-glaciaire aurait alors été d'une dizaine de mètres en moins de 10 000 ans. Les faibles secousses sismiques qui affectent la terminaison Sud-Est du Pays de Bray (4), les anomalies dans les nivellements de haute précision décelées le long de la ligne de chemin de fer de Paris à Gisors (5), ainsi que le relèvement du profil longitudinal du fond de l'Oise, établi par écho-sondage au voisinage du Pont de Précy (traversée de l'axe), permettent de penser qu'il se poursuit encore à l'heure actuelle.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) A. BLONDEAU, C. CAVELIER et CH. POMEROL, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (7), 4, 1964 (sous presse).

(2) M. J. GRAINDOR, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5015.

(3) E. PATTE, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1, 1931, p. 311-352.

(4) P. LEMOINE, *Ibid.*, (4), 11, 1911, p. 341-412.

(5) E. PRÉVOT, *Sur une cause possible d'erreurs systématiques inexpliquées dans les nivellements de haute précision* (*C. R.* 49e *sess. A. F. A. S.*, 1925, p. 161-164).

(*Laboratoire de Géologie S.P.C.N.*
de la Faculté des Sciences de Paris
et *Bureau de Recherches géologiques et minières, Paris.*)

PÉTROGRAPHIE. — *Le mécanisme de l'orientation des minéraux dans les roches métamorphiques.* Note (*) de M. **Jean Goguel**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le métamorphisme résulte d'une possibilité de recristallisation des minéraux des roches, qui pourrait se faire par l'intermédiaire d'une solution dans l'eau d'imprégnation, ou par tout autre mécanisme permettant une migration de la matière (diffusion d'ions, etc).

Pour étudier l'équilibre entre cette solution, soumise à une pression hydrostatique, et les cristaux soumis à une contrainte mécanique, non hydrostatique, il faut tenir compte de la modification du potentiel thermodynamique qui résulte de l'énergie élastique que possède le cristal, elle-même fonction de l'orientation relative du cristal et de la contrainte. C'est lorsque cette énergie élastique est minimale que le cristal est le moins soluble. Lorsque la recristallisation ne fait pas apparaître de phase nouvelle, mais se traduit par un accroissement de la taille des grains, donc une diminution de leur nombre, les grains les plus solubles doivent disparaître, et les moins solubles s'accroître. S'il apparaît une phase nouvelle, les germes cristallins issus de la nucléation s'accroîtront d'autant plus vite que leur orientation rend plus faible leur solubilité. Dans les deux cas, on doit s'attendre à une prédominance statistique des orientations de grains cristallins pour lesquelles l'énergie élastique est minimale. Cette conclusion subsiste évidemment si le transport de la matière entre cristaux se fait par un processus autre que la dissolution dans une phase fluide, par exemple par migration d'ions ou diffusion dans le solide, le potentiel thermodynamique dans la solution ne servant que d'intermédiaire dans la comparaison des potentiels thermodynamiques pour des cristaux différemment orientés.

On peut admettre que, au cours du métamorphisme, la contrainte à l'intérieur des grains cristallins doit être très proche de la contrainte moyenne régnant dans la roche. En effet, s'il en était autrement, il y aurait des concentrations de contraintes élevées en certains points des joints intercristallins. Le premier effet d'une dissolution, en vertu du principe de Riecke, serait de faire disparaitre la matière aux points les plus chargés, et donc de régulariser la répartition des contraintes.

Le calcul de l'énergie élastique d'un cristal est classique dans son principe. Son expression pour l'unité de volume est

$$W = \frac{1}{2}(e_1 N_1 + e_2 N_2 + e_3 N_3 + 2 g_1 T_1 + 2 g_2 T_2 + 2 g_3 T_3),$$

et la déformation e_1, e_2, e_3, $2 g_1$, $2 g_2$, $2 g_3$ est liée aux composantes de la contrainte N_1, N_2, N_3, T_1, T_2, T_3, par une matrice dont les coefficients s_{ij}

caractérisent l'élasticité du cristal. Les symétries de celui-ci peuvent réduire le nombre des coefficients s_{ij} indépendants et, par rapport à des axes convenablement choisis liés au cristal, la matrice peut se simplifier considérablement.

Caractérisant, par rapport à ces axes, l'orientation des directions principales de la contrainte par les angles d'Euler, θ, φ, ψ, on peut calculer les composantes de la contrainte dans le système des axes liés au cristal, les porter dans l'expression de l'énergie élastique, et chercher les orientations relatives de la contrainte pour lesquelles cette énergie est minimale. On peut ainsi essayer de prévoir, par le calcul, les orientations qui seront statistiquement prédominantes. La comparaison avec les orientations des minéraux dans une roche métamorphique doit permettre de reconnaître les directions principales de la contrainte régnant au moment de la recristallisation, dans certains cas de calculer les rapports des composantes principales, et finalement, de contrôler la validité de la théorie que nous proposons.

Le calcul n'a encore été fait que dans le cas particulier où deux des composantes principales de la contrainte sont égales ($N_b = N_c$); les quelques minéraux dont les coefficients élastiques ont été publiés (¹) conduisent aux résultats suivants :

Cristaux cubiques. — Pour la pyrite (ainsi que pour la fluorine, la galène, le sel gemme, etc.), $2s_{12} - 2s_{11} + s_{44} > 0$, le minimum est atteint si les arêtes du cube sont parallèles aux directions principales, quelles que soient les composantes principales de la contrainte. Ceci explique la présence, dans certains schistes, de cubes de pyrite dont les arêtes sont parallèles, et indiquent les directions principales de la contrainte au moment de la cristallisation. Pour d'autres minéraux cubiques (la plupart des grenats, la magnétite, le diamant), pour lesquels $2s_{12} - 2s_{11} + s_{44} < 0$, l'énergie est minimale si une des diagonales du cube est parallèle à la composante N_a de la contrainte.

Pour les *minéraux quadratiques*, le minimum ne peut être atteint que si l'axe est parallèle ou perpendiculaire à la composante N_a, et dans le deuxième cas, les axes x_1 et x_2 doivent être dans le plan de N_b et N_c si $s_{66} + 2s_{12} - 2s_{11} > 0$, ou à $45°$ de celui-ci dans le cas contraire. Pour le zircon, ce dernier cas est réalisé, et l'axe doit être dans le plan N_bN_c pour toutes les contraintes dont les trois composantes sont des compressions.

Pour les *minéraux sénaires*, l'orientation du cristal autour de son axe n'intervient pas. Si $s_{11} + s_{33} - 4s_{13} - 2s_{44} < 0$ (quartz β de haute température, béryl, glace), il ne peut y avoir de minimum de l'énergie élastique que si l'axe est parallèle ou perpendiculaire à la direction N_a. Pour le quartz, le premier cas est réalisé si $N_b < N_a < 2,34\,N_b$. Pour la glace, l'axe sénaire est parallèle à la composante N_a si $N_a > 1,525\,N_b$ ou $N_a < N_b$ à angle droit si $N_b < N_a < 1,525\,N_b$.

Pour l'apatite, $s_{11} + s_{33} - 4s_{13} - 2s_{44} > 0$, l'angle θ entre la direction principale de la contrainte, N_a, et l'axe, varie de $72°12'$ si $N_b = 0$ à $\theta = 0°$ si $N_b = N_a/1,412$; $\theta = 0°$ si $N_b < N_a < 1,412\,N_b$, et $\theta = 90°$ si $N_a < N_b = N_c$.

Minéraux rhomboédriques. — Un des axes binaires doit être perpendiculaire au plan de l'axe ternaire et de la direction principale N_a. L'angle θ de ces deux directions dépend du rapport des composantes principales. Pour le quartz α (mais avec les constantes mesurées à 25°), si le rapport N_a/N_b croît de 0 à 1, l'angle θ augmente de $60°10'$ à $90°$. Si N_a/N_b est compris entre 1 et 2,19, θ est nul. Au-delà, le minimum relatif de l'énergie élastique (qui existe à partir de $N_a/N_b = 2,1$, pour θ croissant à partir de 22°) devient le plus faible, et le minimum de l'énergie élastique correspond à un angle θ qui croît de $29°20'$ à $48°40'$, valeur atteinte si $N_b = 0$. On peut résumer ceci en disant que, selon la valeur de N_a/N_b, ce sera un plan de la zone plan basal — face du rhombodère primitif, qui sera perpendi-

culaire à la direction principale N_a de la contrainte. C'est la disposition que de nombreux auteurs ont décrite.

Pour la calcite, quand N_a/N_b croît de 0 à 1, l'angle θ croît de 15 à 90°. Si $N_a > N_b$, le minimum de l'énergie élastique est atteint quand l'axe ternaire est parallèle à la direction N_a.

Pour la tourmaline, l'énergie élastique est minimale pour un angle θ légèrement inférieur à 90°.

Il resterait à étendre ces calculs au cas de trois composantes principales de la contrainte inégales, et aux constituants des roches métamorphiques dont nous ne connaissons pas les coefficients élastiques, les micas en particulier. Mais, dès maintenant, il apparaît que la théorie que nous proposons explique d'une manière très satisfaisante les orientations de minéraux décrites par de nombreux auteurs, qui tentaient en général d'en donner des explications différentes, fondées sur l'idée d'une rotation des grains cristallins, tendant à se placer dans la position pour laquelle leur déformation aurait été la plus facile.

Notre interprétation explique qu'une recristallisation tardive de minéraux orientés puisse ne pas faire disparaître l'orientation de minéraux antérieurs, nés dans un régime de contrainte différent, ce qui serait peu compréhensible si l'orientation des minéraux tardifs résultait de leur rotation.

La croissance de grains sélectionnés selon leur orientation par rapport à la contrainte doit s'accompagner d'une certaine déformation globale, qui peut rester très limitée. Mais cette recristallisation des grains, si elle se poursuit, peut se traduire par une déformation d'amplitude quelconque.

(*) Séance du 31 mai 1965.

(1) HEARMON, *Advances in Physics*, 5, 1956, p. 323-382.

(*Service de la Carte géologique de la France,*
61, *boulevard Saint-Michel, Paris,* 6e.)

STRATIGRAPHIE. — *Les conglomérats interstratifiés dans la série anté-ordovicienne de la province de Ciudad Réal (Espagne méridionale).* Note (*) de M. **Emmanuel Bouyx**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les conglomérats interstratifiés présents dans la série anté-ordovicienne de la province de Ciudad Real permettent d'établir des corrélations entre cette série et des formations « Algonkiennes » ou « Infracambriennes » connues dans d'autres secteurs de la méséta ibérique.

Dans une Note précédente (1), j'ai montré que les terrains affleurant dans la plaine d'Argamasilla de Calatrava et Almodovar del Campo (Hoja 810 de la carte espagnole au 1/50 000) doivent être rapportés à une série anté-ordovicienne recouverte en discordance par les quartzites à *Cruziana*.

Plus à l'Ouest (Hoja 809), on retrouve le même dispositif, la vallée du rio Tirtéafuéra étant creusée dans une formation identique généralement masquée par des éboulis, des alluvions ou du tertiaire horizontal. Le poudingue de base qui marque localement la transgression ordovicienne dans cette partie de l'Espagne (2) est parfois présent, notamment au Sud-Est des Casas de la Canaleja, sur le flanc est de l'arroyo de Brezoso. Dans ce secteur où l'Ordovicien possède un pendage général Sud 25°, la discordance n'est pas directement observable en raison des éboulis. Elle est cependant démontrée par un affleurement de schiste tendre et de grès microconglomératique, de direction nord-sud et de pendage vertical, situé sur la rive est de l'arroyo, à environ 500 m de l'Ordovicien. L'opposition des directions de plissement dans les deux ensembles est en effet absolument comparable à ce qui est déjà connu, tant dans la plaine d'Argamasilla (1), que dans la vallée de l'Alcudia (3).

J'ai déjà signalé la présence de grès grossiers intercalés dans la série anté-ordovicienne (1). L'examen de nouveaux affleurements permet de mettre en évidence l'existence dans cette formation de véritables conglomérats.

1° Au bord de la route d'Almodovar à Brazatortas, km 1, j'ai relevé la coupe suivante, dans une série verticale :

— 95 cm : Schiste fin, légèrement gréseux au sommet.
— 3 cm : Schiste fin.
— 7 cm : Conglomérat fin et grès microconglomératique à éléments de quartz et de quartzite.
— 8 cm : Schiste gréseux.
— 24 cm : Grès grossier renfermant quelques galets de schiste.
— 15 cm : Conglomérat fin à galets de quartz ou de quartzite, avec quelques galets schisteux.
— 7 cm : Niveau lenticulaire de schiste fin.
— 4 m : *Conglomérat* dont les galets peuvent être groupés en deux catégories :
a. Petits galets de quartz ou de quartzite (taille inférieure à 2 cm). Ce sont les plus nombreux.

b. Quelques galets bien arrondis dont la taille peut atteindre 5 ou 10 cm (schiste gréseux, grès ou quartzite).

Le ciment est schisteux, gréseux ou microconglomératique.

— 3 m : Schiste alternant avec quelques bancs de grès.

La suite de la coupe est masquée par des formations récentes. Mais un peu plus à l'Est, on observe la succession suivante :

Schiste tendre.

Grès grossier englobant des paquets de ce schiste.

Les caractères pétrographiques de cette série sont très homogènes :

Les schistes correspondent à des pélites argilo-micacées avec de rares grains de quartz anguleux à sub-arrondis (20 à 60 μ) et quelques muscovites détritiques.

Les grès sont mal classés, composés de grains de quartz ou de quartzite atteignant 1500 μ. Le ciment est toujours argilo-micacé. On observe parfois leur passage à un microconglomérat de même composition.

Le ciment du conglomérat est pélitique (composition identique à celle des schistes), gréseux ou microconglomératique (composition identique à celle des grès).

Les galets schisteux du conglomérat ont exactement la même composition que les schistes.

L'ensemble est caractérisé par une séricitisation poussée, d'origine diagénétique.

En outre, on observe fréquemment au microscope, dans les fentes et les creux tant du ciment que des éléments du conglomérat, des amas de chlorite passant à un mica coloré (Biotite, Phlogopite ?), parfois fortement pléochroïque (brun jaune à brun verdâtre). Ces phyllites disposées en rosettes ou éventails ne semblent pas modifiées par les efforts tectoniques subis par la roche. De toute façon postérieure à la diagénèse, leur formation peut donc être très récente et correspondre à des phénomènes tardifs, d'origine probablement hydrothermale.

2° Au Sud d'Argamasilla, j'ai relevé une coupe analogue, dans une série verticale visible sur une centaine de mètres d'épaisseur. Les conglomérats toujours interstratifiés, sont également polygéniques. Les galets y sont plus nombreux et plus gros, généralement unis par un ciment schisteux.

3° Dans la tranchée de l'ancien chemin de fer des mines de Saint-Quentin, (km 11) on retrouve une série gréso-conglomératique, avec quelques bancs de conglomérat renfermant des éléments schisteux.

4° Près de Tirtéafuera, le conglomérat affleure en bancs puissants (de l'ordre de la dizaine de mètres). Il est constitué par de petits galets de quartz ou de quartzite et de gros blocs de schiste enrobés dans un ciment gréseux.

5° Dans tout le secteur sud de la plaine (entre Tirtéafuéra et les grès à *Cruziana* qui la limitent au Sud), les affleurements de terrains anté-ordoviciens sont extrêmement réduits; ils ne sont observables qu'en de rares points (lits d'arroyos, chemins creux, etc.). Une étude systématique de cette zone à l'échelle des photographies aériennes (1/30 000 environ) a permis de démontrer la présence fréquente de couches conglomératiques comparables à celles décrites plus haut.

Par exemple, au Nord-Ouest de la cote 685, dans le lit de l'arroyo de Pajares, on retrouve avec une direction Nord-Est - Sud-Ouest, tous les faciès décrits ci-dessus (grès grossier, microconglomérat, conglomérat essentiellement composé de galets de quartz unis par un ciment gréseux et paquets de schiste fin emballé dans les éléments précédents).

Enfin, de telles formations ne sont pas limitées à l'anticlinal du rio Tirtéafuéra. On les retrouve également dans les schistes et les grès anté-ordoviciens qui affleurent au cœur de l'anticlinal de l'Alcudia ([3]) et notamment près de la Mina Villalba, au sud de la Laguna de Alberquilla (Hoja 836).

Plusieurs faits se dégagent de l'examen des coupes et affleurements mentionnés ci-dessus :

1° La parfaite concordance entre les conglomérats et les bancs qui les encadrent. Ils sont donc *interstratifiés.*

2° La nature polygénique du conglomérat.

3° L'existence de lentilles de conglomérat au sein des schistes et des grès, et, réciproquement, l'existence de lentilles d'un matériel d'une granulométrie plus fine à l'intérieur du conglomérat.

Par tous ces caractères, les conglomérats interstratifiés dans la série anté-ordovicienne au sud de Ciudad Réal rappellent les conglomérats décrits au Portugal par Teixeira ([4]) dans le « complexe des schistes et grauwackes anté-ordoviciens » qui est aussi recouvert en discordance par les quartzites à *Cruziana.*

Rappelons que le complexe portugais est considéré comme Infracambrien et Algonkien par Westerveld ([5]). L'attribution d'un âge antérieur au Cambrien pour la série anté-ordovicienne de la province de Ciudad Réal ([1]) semble donc confirmée par l'existence de niveaux comparables dans les deux formations.

D'autre part, ces niveaux pourraient correspondre aux conglomérats présents au sein de la formation de l' « Ollo de Sapo » décrite au Nord-Ouest de l'Espagne par Capdevila, Matte et Parga-Pondal ([6]) et à laquelle ces auteurs attribuent un âge infracambrien.

Ils rappellent également par leur position les poudingues intraformationnels connus dans le Briovérien supérieur du massif armoricain.

(*) Séance du 31 mai 1965.

([1]) E. Bouyx, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1963, p. 339.
([2]) E. Bouyx, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2125.
([3]) E. Bouyx, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1961, p. 64.
([4]) C. Teixeira, *Com. Serv. Géol. Port.*, 35, 1954, p. 33-50.
([5]) J. Westerveld, *Geol. Mijnbouw* (Nw. Ser.), 18e Jaargang, April 1956, p. 94-105.
([6]) R. Capdevila, P. Matte et I. Parga-Pondal, *Not. Com. Inst. Geol. y Min. Esp.*, n° 76, 1964, p. 119-154.

(Laboratoire de Géologie à la Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

STRATIGRAPHIE. — *Nouvelles données sur les flyschs crétacés kabyles (Algérie).* Note (*) de M. **François Laval**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les flyschs crétacés nord-kabyles affleurent sur de vastes surfaces entre Dellys, Tizi-Ouzou et Bougie. La rareté des fossiles, la monotonie des faciès et les dislocations tectoniques rendent leur étude difficile. C'est pourquoi on n'a pu, jusqu'à présent, établir une échelle stratigraphique valable ni définir nettement la ou les unités tectoniques qui constituent cette région. Les anciens travaux [M. Ficheur ([1]), F. Ehrmann ([2])] fourmillent de confusions et de séparations arbitraires. Cependant, en 1956, P. Muraour ([3]) distingue deux termes stratigraphiques (Crétacé inférieur et Crétacé supérieur) au sein d'une même « formation transgressive ». Puis L. Duplan ([4]) admet l'existence d'une « nappe des flyschs crétacés » (Albo-Aptien) mise en place sur des terrains autochtones d'âge crétacé supérieur et de faciès variés (marnes, calcaires et « flyschs »). M. Durand Delga, A. Lambert et P. Marie [([5]), ([6])] caractérisent des étages du Crétacé inférieur et du Crétacé supérieur en quelques points isolés du flysch jusqu'alors considéré comme albo-aptien. Confirmant la présence de terrains autres que ceux de l'Albo-Aptien dans les flyschs nord-kabyles, F. Laval, M. Leikine, J. Magné et J. Sigal ([7]) mettent en évidence divers termes du Crétacé (Néocomien à Sénonien supérieur) dans la région de Bougie.

Les phases tectoniques postérieures à la mise en place des flyschs crétacés ont provoqué en leur sein des dislocations multiples et il est difficile de reconstituer avec précision l'ordre de succession stratigraphique de ces séries partout abondamment plissotées ou faillées, manifestant de spectaculaires phénomènes de disharmonie, des laminages et des écaillages.

1. *La série gréseuse.* — Sur le littoral, près du cap Sigli, affleure une formation comprenant de haut en bas : *a.* des calcaires bleu foncé, à pâte fine, parfois bréchoïdes, en lits de quelques centimètres d'épaisseur, ayant fourni des Calpionelles du Tithonique ou du Néocomien; *b.* des schistes alternant avec des lits de quelques centimètres d'épaisseur de grès quartzites à grain fin et de calcaires gréseux laissant progressivement place à : *c.* des grès lenticulaires puis en bancs de plus en plus abondants et réguliers, de 30 cm à 2 m d'épaisseur, dont le grain varie de fin à moyen, assez friables, clairs, jaunes à verdâtres. Ce faciès est, typiquement, celui décrit par M. Durand Delga dans la forêt de Guerrouch et que nous avons observé lors d'une récente tournée commune. Antérieurement, les grès de la division *c* avaient été attribués à l'Oligocène (Numidien); *d.* des niveaux calcareux ayant donné des faunes du Sénonien, appartenant peut-être à la même série. Les complications structurales ont empêché jusqu'à présent d'établir la continuité entre les termes *c* et *d*, et de se faire une idée précise

des véritables épaisseurs des divers niveaux de cette série dans la région étudiée.

Au Sud du Djurdjura, aux cols de Chellata et de Tirourda et au Sud-Ouest du Lalla Kredidja, on retrouve au contact de la « Chaîne calcaire » des grès à « faciès Guerrouch » (division *c* ci-dessus). La « série gréseuse » existe donc au Nord et au Sud du massif ancien kabyle. Elle repose apparemment partout sur la série suivante.

2. *La série schisto-gréseuse.* — Elle forme les plus vastes affleurements des flyschs du Nord de la Grande-Kabylie et existe également au Sud du Djurdjura. Elle comprend vraisemblablement de bas en haut : *a.* des schistes en très fines lamelles avec de rares lits minces (2 à 5 cm d'épaisseur) de grès quartzites; *b.* des grès quartzites de couleur généralement brune au jaune rougeâtre, parfois verdâtre, en bancs de 2 à 50 cm, alternant avec des schistes gris sombres. Cette formation admet des passées de schistes en fines lamelles sombres ou en écailles olivâtres. La présence d'Orbitolines dans des grès confirme pour certains niveaux l'âge albo-aptien anciennement attribué à tous les flyschs crétacés. Des niveaux marneux ou calcaires isolés ont donné des faunes du Barrémien à l'Albo-Aptien. Cette formation a vraisemblablement plusieurs centaines de mètres d'épaisseur; *c.* suivant les secteurs : ou bien des argiles écailleuses passant à des marnes qui admettent quelques bancs de calcaire esquilleux de 20 à 30 cm d'épaisseur; ou bien des calcaires et des microconglomérats en lits de quelques centimètres d'épaisseur alternant avec des marnes claires et admettant d'épaisses lentilles (20 cm à 1 m) de conglomérats à galets de calcaires, de silex et de quartzites. Au sein de ces niveaux marno-calcareux, on rencontre souvent un niveau de phtanites sombres de 2 à 10 m d'épaisseur; *d.* des microconglomérats marneux, tendres, en lits schisteux de quelques centimètres d'épaisseur, alternant avec des marnes schisteuses jaunâtres, claires et admettant par endroit des lentilles de 30 à 50 cm d'épaisseur de calcaire fin gris clair à patine jaune ou des bancs de 50 cm d'épaisseur de microconglomérat calcaire sombre et esquilleux.

Les niveaux *c* et *d* ne dépassent jamais 100 m d'épaisseur. Ils ont donné des faunes du Cénomanien au Sénonien supérieur. Il existe une convergence de faciès entre le niveau *d* et les niveaux supérieurs de la série marneuse des Babors qui s'enrichissent vers le haut en bancs minces de microconglomérats. Ce niveau *d* semble constituer également un terme de transition stratigraphique avec la série suivante :

3. *La série marno-microconglomératique.* — On la rencontre entre Adekar et Yakouren, entre El Kseur et Sidi-Aïch, près de Tigzirt-sur-Mer et près de Bougie. Elle repose sur la série schisto-gréseuse 2 et comporte de bas en haut : *a.* des schistes légèrement calcareux alternant avec des calcaires très gréseux en bancs de quelques centimètres d'épaisseur et des microconglomérats schisteux gris sombre se débitant en plaquettes poly-

gonales à arêtes vives; *b.* des lits de 2 à 5 cm de calcaire gris sombre et des lits de 10 cm de microconglomérats calcaires durs, alternant avec des marnes et des pélites schisteuses; *c.* des marnes claires pulvérulentes, très développées, contenant des lits de quelques centimètres de calcaires marneux, de microconglomérats schisteux, et parfois quelques lentilles de calcaire de quelques décimètres d'épaisseur.

Ces formations *a*, *b*, et *c* ont donné des faunes du Cénomanien au Sénonien supérieur.

En résumé, la « série gréseuse » comporte dans la région étudiée des termes du Crétacé inférieur et peut-être du Tithonique à la base et du Crétacé supérieur au sommet. Elle est le prolongement de l'unité de Guerrouch mise en évidence au Sud de Djidjelli par M. Durand Delga. Elle se retrouve immédiatement au Sud du Djurdjura au contact de la « Chaîne calcaire ». Elle constitue une unité tectonique indépendante. La « série schisto-gréseuse » comprend des termes du Crétacé inférieur à supérieur. Les niveaux supérieurs sont essentiellement marneux et calcareux et comportent d'abondants macro- et microconglomérats. La « série marno-microconglomératique » est essentiellement constituée de Crétacé supérieur et peut-être d'autres termes plus récents.

Il existe des faciès intermédiaires dans le Crétacé supérieur des séries 2 et 3 et de la série marneuse des Babors (près de Toudja, du djebel Arbalou et d'Adekar). D'une part, la série schisto-gréseuse et la série marno-microconglomératique pourraient représenter deux diverticules, séparés par un contact normal coupant obliquement la série, ce qui expliquerait la présence des mêmes niveaux du Crétacé supérieur dans l'un et l'autre. D'autre part, il semble qu'il y ait passage latéral entre les niveaux marneux supérieurs de ces deux diverticules et les marnes sénoniennes des Babors. Ce passage, dont nous espérons bientôt apporter la confirmation, prouverait la contiguité des Babors et du domaine des flyschs à microconglomérats au Crétacé, et l'origine plus septentrionale de la série gréseuse de « type Guerrouch ».

(*) Séance du 31 mai 1965.

(1) M. Ficheur, *Carte géologique au 50 000e*, *Port-Gueydon-Azazga* (1re édition, 1906).

(2) F. Ehrmann, *Carte géologique au 50 000e*, *Bougie* (1re édition, 1936).

(3) P. Muraour, *Publications du Service de la Carte géologique d'Algérie*, nouv. série, bull. n° 7.

(4) L. Duplan, *Publications XIXe Congrès international géologique*, Alger, 1952, Mon. rég., n° 17.

(5) A. Lambert et P. Marie, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1948, p. 124.

(6) M. Durand Delga et A. Lambert, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1955, p. 201.

(7) F. Laval, M. Leikine, J. Magné et J. Sigal, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2477.

(*Laboratoire de Géologie dynamique de la Sorbonne,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

STRATIGRAPHIE. — *Données nouvelles sur la stratigraphie du Crétacé supérieur d'Ibiza (Baléares, Espagne).* Note (*) de MM. **Yves Rangheard** et **Jacques Sigal**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le Crétacé supérieur d'Ibiza est représenté, pour l'essentiel, par des calcaires massifs, compacts, à grain très fin, de teinte blanc jaunâtre.

L'âge exact de ces calcaires, dits « ivoirins », était imprécis avant l'étude de l'île que l'un de nous (Y. R.) a entreprise en 1961. Les auteurs antérieurs [H. Nolan ([1]), P. Fallot ([2]), E. N. Spiker ([3]) et U. Haanstra ([4])] les avaient, en effet, rapportés en totalité au Cénomanien depuis la découverte par H. Nolan d'un Échinoderme (*Heterodiadema libycum* Cotteau), dans les calcaires de Llentrisca. Rappelons qu'en 1962 les calcaires « ivoirins » couronnant l'Atalaya de San José (Sud-Ouest de l'île) nous ont révélé ([5]), en lames minces, des microorganismes, en particulier des *Globotruncana*, ayant permis de les dater du Sénonien (plus précisément du Campanien), jusqu'alors inconnu en place dans les Baléares.

Le Crétacé supérieur d'Ibiza affleure principalement dans le Sud-Ouest de l'île : Llentrisca, Puig d'en Serra, Atalaya de San José, Puig de Guerxu, Es Puig, versant nord-ouest du Pez, au-dessus d'une série du Crétacé inférieur décrite sous le nom de « série médiane de Llentrisca-San José » ([6]).

Dans les deux autres zones paléogéographiques distinguées dans la moitié sud de l'île, celle d'Ibiza, la plus orientale, et celle de Vedrá-San Antonio, la plus occidentale, le Crétacé supérieur n'est pas actuellement connu.

Des affleurements de Crétacé supérieur s'observent en outre au Nord-Est de l'île : au Sud du Rey et à l'Ouest du Port de Ses Caletas.

L'étude des microfaunes a permis de reconnaître un certain nombre d'étages ([7]) dont il sera traité ci-après. Il convient de souligner immédiatement, comme nous l'avions fait précédemment ([5]), la présence constante dans les échantillons calcaires de « *Lagena* » *sphærica* Kaufmann, *Pithonella ovalis* (Kaufmann), *Globigerina* sp., *Rugoglobigerina* sp., *Gümbelina* sp. L'espèce *Pithonella trejoi* Bonet est plus rare, de même que les *Nannoconus*.

1. Cénomanien. — Il est représenté ([8]) par des calcaires « ivoirins », en dalles, glauconieux, affleurant sur le versant est de Llentrisca et visibles sur une dizaine de mètres environ d'épaisseur.

Ces calcaires ont montré, en lames minces, en particulier : *Rotalipora* gr. *cushmani* (Morrow), *R.* gr. *appenninica* (Renz), *R.* sp., *Thalmanninella* sp. Il s'agit de Cénomanien, sans qu'on puisse préciser plus le niveau.

Les calcaires cénomaniens surmontent des calcaires glauconieux gris verdâtre et des marnes feuilletées, gris bleu à noirâtres renfermant, entre autres : *Hedbergella washitensis* (Carsey), *Ticinella primula* Luterb., *T. roberti* (Gand.), *T. roberti* var. *bejaouensis* mns. (probable, à cause du

médiocre état de conservation), *Arenobulimina macfadyeni* Cush., *Cythereis* sp. interm. *lurmannæ-glabra* Triebel, *Cythereis* ex gr. *gatyensis-larivourensis* Dam. et Grosd., *Asciocythere* aff. *brevis* (Œrtli, *non* Cornuel) ([9]). Il s'agit incontestablement d'Albien; la présence des deux dernières Ticinelles seules pourrait restreindre le niveau intéressé à l'Albien inférieur (zone de Clansayes).

2. Turonien et Sénonien. Ils ont été reconnus, grâce à des associations de *Globotruncana*, dans des calcaires « ivoirins », semblables à ceux du Cénomanien, mais non glauconieux. Ils sont le plus souvent massifs et mal lités, parfois en bancs; l'ensemble des niveaux a une centaine de mètres d'épaisseur.

Sur le versant est de Llentrisca, ces calcaires reposent sur ceux du Cénomanien; sur le versant ouest ils forment le flanc inverse d'un synclinal couché vers le Nord-Ouest, dont le cœur est occupé par du Miocène.

Au Puig d'en Serra, ils font directement suite à des marnes à Ammonites de l'Hauterivien supérieur et du Barrémien inférieur.

Au pied sud-est de l'Atalaya de San José, ils surmontent, en série normale, des marnes à Ammonites de l'Hauterivien supérieur, du Barrémien et probablement du Cénomanien. Sur le flanc nord-ouest ils chevauchent du Miocène.

Au Nord-Ouest du Pez, au Sud du Rey et à l'Ouest du port de Ses Caletas, ces calcaires reposent, en série renversée, sur du Miocène.

Les microfaunes ont permis la distinction des niveaux suivants :

a. Turonien-Sénonien inférieur (*Coniacien, Santonien*). — Quatre associations peuvent schématiquement être distinguées :

La première comporte : *Globotruncana* gr. *helvetica* Bolli, *G.* gr. *stephani* Gand., *G.* gr. *turbinata* Morn., *G.* cf. *renzi* Gand., *G.* cf. *coronata* Gand., *G. linnei* (d'Orb.), *G. marginata* (Reuss), *G. lapparenti* Brotz. Elle appartient au Turonien ou à la base du Coniacien (profils de Llentrisca, Puig d'en Serra, Atalaya de San José, Sud du Rey).

La seconde montre : *G.* gr. *stephani* Gand., *G.* cf. *renzi* Gand., *G. linnei* (d'Orb.), *G. linnei bulloides* Vogl., *G.* cf. *schneegansi* Sigal, *G.* cf. *sigali* Reichel, *G.* gr. *angusticarinata* Gand., *G. lapparenti* Brotz, *G. coronata* Gand., *G. tricarinata* (Quér.), *G.* gr. *marginata* (Reuss), *G.* gr. *arca-convexa*, *Cythereis* ex. gr. « aff. *adictyota* » Pokorny. Elle indique du Sénonien inférieur (probablement Coniacien), à la rigueur le sommet du Turonien (profils de Llentrisca, Puig d'en Serra, Atalaya de San José, Port de Ses Caletas).

Dans la troisième association on observe : *G. linnei* (d'Orb.) *G.* cf. *schneegansi* Sigal et sa var. « *præ-concavata* » mns., *G. concavata* Brotz. probable, *G. sigali* Reichel, *G.* cf. *angusticarinata* Gand., *G. lapparenti* Brotz., *G.* cf. *coronata* Gand., *G.* gr. *tricarinata* (Quér.), *G.* cf. *convexa* Sandidge. Il s'agit toujours de Sénonien inférieur, plus précisément d'un niveau plus élevé du Coniacien pouvant atteindre la limite avec le Santonien (Llentrisca).

On note dans la quatrième association : *G.* gr. *linnei* (d'Orb.), *G. linnei bulloides* Vogl., *G. concavata* (Brotz.), *G. concavata carinata* Dalb., *G.* gr.

angusticarinata Gand., *G.* gr. *coronata* Gand., *G.* gr. *tricarinata* (Quér.), *G. marginata* (Reuss), *G.* cf. *convexa* Sand., *G.* gr. *arca-convexa*, *G.* gr. *stuartiformis-stuarti*, *Sigalia deflænsis* (Sigal) probable. C'est toujours du Sénonien inférieur, vraisemblablement du Santonien. Certains échantillons évoquent la limite avec le Campanien (Llentrisca, Atalaya de San José, Puig de Guerxu).

b. Sénonien supérieur (*Campanien, Mæstrichtien* ?). — Le Sénonien supérieur est lui aussi représenté par des calcaires « ivoirins ». Certains horizons sont plus tendres, parfois d'allure noduleuse : versant ouest de Llentrisca, Torrent de Ses Boques entre Llentrisca et Puig d'en Serra, versant nord-ouest de l'Atalaya de San José, à son extrémité méridionale.

Les calcaires « ivoirins » du Sénonien supérieur ont révélé, en lames minces : *G. linnei* (d'Orb.), *G. linnei bulloides* Vogl., *G.* gr. *lapparenti* Gand., *G.* cf. *coronata* Gand., *G. tricarinata* (Quér.), *G. pendens* Vogl., *G. marginata* (Reuss), *G. convexa* Sandidge, *G.* gr. *arva-convexa*, *G. arca* (Cush.), *G.* « *præ-caliciformis* » mns., *G. caliciformis* (Lapp.), *G.* cf. *fornicata* Plumm., *G.* cf. *elevata* (Brotz.), *G.* gr. *stuartiformis-stuarti*, *G. stuartiformis* Dalb., *G.* cf. *stuarti* (Lapp.), G. gr. *falsostuarti* Sigal, *G.* cf. *pembergeri* Hagn, *G. globigerinoides* Brotz. Cette association est variable d'une lame à l'autre, mais elle indique un Sénonien supérieur peu élevé, globalement le Campanien; dans certains cas il est probable qu'on se situe dans du Campanien élevé, sans exclure la possibilité qu'on soit déjà dans le Mæstrichtien (coupes de Llentrisca, Puig d'en Serra, Atalaya de San José).

Dans certains secteurs les calcaires « ivoirins » tendres sont surmontés par des marno-calcaires blanchâtres et des marnes sableuses beige clair à blanc jaunâtre.

Ces marnes ont fourni des espèces dont la détermination est précise. En voici la liste globale : *Gl. linnei* (D'Orb.), *G. arca* (Cush.), *G.* « *præcontusa* » mns., *G. marginata* (Reuss), *G. fornicata* Plummer, *G. bollii* Gand., *G. andori* de Klasz, *G. elevata* (Brotzen), *G. stuartiformis* Dalbiez, *G. stuarti-stuartiformis*, *G.* cf. *stuarti* (Lapp.), *G. falsostuarti* Sigal, *Gümbelina plummeræ* Cush. Ces associations sont campaniennes, sans pouvoir exclure toutefois qu'elles puissent atteindre le Mæstrichtien dans certains cas (Llentrisca, Torrent de Ses Boques, Atalaya de San José).

Conclusion. — L'étude des microfaunes a donc permis de reconnaître au sein des calcaires « ivoirins » : le Cénomanien, le Turonien, le Sénonien inférieur (Coniacien, Santonien) et le Campanien, dont il a déjà été traité. Il est probable que le Mæstrichtien est également représenté. Le Campanien, et peut-être aussi le Mæstrichtien par conséquent, revêtent localement un faciès marneux ou marno-calcaire.

(*) Séance du 31 mai 1965.

(1) H. Nolan, *Comptes rendus*, 117, 1895, p. 821.

(2) P. Fallot, *Étude géologique de la Sierra de Majorque* (*Thèse*, Paris, 1922).

(3) E. N. SPIKER, *Geologie von West-Ibiza* (*Balearen*) (*Thèse*, Utrecht, 1935).
(4) U. HAANSTRA, *Geologie von Ost-Ibiza* (*Balearen*) (*Thèse*, Utrecht, 1935).
(5) Y. RANGHEARD, J. SIGAL et M. DURAND DELGA, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2137.
(6) Y. RANGHEARD, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4005.
(7) M. G. Colom a largement participé à l'étude de ces problèmes.
(8) Rappelons que le Cénomanien a été reconnu à Majorque, où il est remanié dans des formations du Burdigalien supérieur (J. M. OLIVEROS, B. ESCANDELL et G. COLOM, *Mem. Inst. geol. y. min. España*, 61, 1960, p. 265-348).
(9) Les Ostracodes ont été déterminés par M. N. Grekoff.

(*Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences, Place du Général Leclerc, Besançon, Doubs* et *Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, S.-et-O.*)

MÉTALLOGÉNIE. — *L'albitite quartzique à lépidolite de Beauvoir, variété d'apogranite.* Note (*) de MM. **Guy Aubert**, **Albert Autran** et **Lucien Burnol**, présentée par M. Jean Wyart.

Près d'Échassières (Allier), dans les micaschistes de la série de la vallée de la Sioule, De Launay [1] a décrit un massif granitique, dit des Colettes, dont l'affleurement circulaire a une superficie d'environ 10 km². Ses caractéristiques essentielles, sa structure en coupole surbaissée et la nature des minéralisations alors connues, wolfram, cassitérite et kaolin, ont été mises en lumière par E. Raguin [2]. Des études poursuivies par l'un d'entre nous (G. A.) depuis 1959 ont montré qu'il existait, outre le massif principal, et à sa limite sud, une formation intrusive d'extension plus limitée et de nature différente. Ceci nous amenait à distinguer dès cette époque deux unités géologiques principales dans le massif [3].

1. Le granite des Colettes. — Le corps intrusif décrit par les précédents auteurs est un granite porphyroïde alcalin, présentant localement, et selon certains axes transversaux, un faciès à tendance microgrenue. Il comprend du quartz souvent automorphe, de l'orthose perthitique, de l'albite-oligoclase, de la biotite, de la muscovite et de la cordiérite altérée parfois très abondante. Le développement de la muscovite a été étudié par J. L. Jaeger [4] qui constatait « qu'elle a pénétré par remplacement dans la microperthite en suivant électivement l'albite ». Plus récemment J. Lameyre et M. Roques [5] ont montré que cette muscovitisation s'accordait avec les réactions expérimentales de la transformation métasomatique de l'orthose ou de l'albite en muscovite et quartz. Nos examens en lame mince montrent que la biotite est également largement remplacée et qu'il existe des plages de muscovite monocristallines développées à la fois sur l'orthose et sur la biotite, démontrant ainsi la simultanéité de la muscovitisation de ces deux minéraux.

Le granite renferme des filons de quartz stérile et des zones kaolinisées. Quelques filons verticaux à wolframite (riche en manganèse) chevauchent son contact nord.

2. L'albitite de Beauvoir. — La roche fraîche est hololeucocrate à structure équante. Dans un fond feldspathique finement grenu (1-2 mm) apparaissent des cristaux de quartz atteignant 5 mm répartis irrégulièrement, des lamelles de mica blanc nacré et de petits points noirs de cassitérite. Les études poursuivies ces dernières années nous permettent de préciser le gisement, la composition, l'évolution de cette roche et la nature de ses minéralisations.

a. Gisement. — L'albitite de Beauvoir affleure sur une superficie d'une dizaine d'hectares (3 à 400 m d'Est en Ouest et du Nord au Sud), tangentiellement à la limite sud du granite des Colettes. Le contact avec ce

granite, reconnu par sondage, présente un fort pendage nord, proche de la verticale. Partout ailleurs elle est en contact discordant avec les micaschistes. L'intrusion affecte la forme d'une coupole aux flancs nettement redressés (pendage de 50 à 90 g) et dont le sommet présente des rides orientées N 50 E. Contrairement au granite des Colettes qui développe autour de lui une large auréole de métamorphisme de contact (andalousite et cordiérite), l'albitite de Beauvoir n'a provoqué qu'une transformation très limitée dans l'espace des micaschistes encaissants : recristallisation de biotite, développement de muscovite fine, de topaze et de tourmaline. Elle renferme près de son contact nord, des enclaves du granite des Colettes et de micaschistes.

b. *La composition minéralogique* des échantillons non kaolinisés et non greisénisés est la suivante : *albite pure*, *lépidolite* et *quartz* constituant plus de 95 % de la roche. Il s'y associe : orthose, topaze, apatite, montebrasite, fluorine, herdérite, cassitérite, néotantalite et béryl.

En lame mince la texture est caractéristique : *dans une trame d'albite en lattes enchevêtrées et de lépidolite en longues lamelles, toutes deux affectées d'une cataclase nette (à caractère de protoclase), se développent des porphyroblastes de quartz,* exempts de toute tension, qui corrodent les cristaux d'albite et de lépidolite et en renferment de nombreuses reliques.

La proportion de ces trois minéraux est variable : l'ALBITE est le minéral dominant et caractéristique de la roche dont elle constitue habituellement 40 à 50 % mais où elle peut, localement, exister pratiquement seule; la LÉPIDOLITE en cristaux lamellaires allongés représente en moyenne 10 à 25 % de la roche; le QUARTZ a un comportement différent de celui habituel dans un granite; il peut être absent et, lorsqu'il est présent, il se développe tardivement en porphyroblastes monocristallins à contours sinueux ou digités, en corrodant et en remplaçant les autres minéraux. Il peut s'exprimer en même temps sous forme de veinules et filets contournés.

L'orthose est rare dans la partie supérieure de la coupole, plus abondante à partir de 30 ou 40 m de profondeur. Elle se présente en plages xénomorphes d'aspect ancien, altérées et corrodées. Une deuxième génération de feldspath potassique est intimement associée au quartz mais elle est très peu représentée.

La *topaze* est presque toujours présente, en plages déchiquetées riches en inclusions. L'*apatite* a une répartition assez constante et, parfois, se développe en fins chapelets dans l'albite; on trouve également dans certains filonnets ou faciès greisénisés une variété particulière d'apatite en cristaux tabulaires zonés dont les caractéristiques optiques sont celles de la dahllite. La *montebrasite*, en plages xénomorphes millimétriques, est le plus souvent très fortement altérée et même remplacée complètement par de la wawellite et par des produits cryptocristallins jaunâtres. La *fluorine* violette à noire se présente en filonnets où elle est associée

avec le quartz; elle peut, comme l'apatite, remplacer partiellement l'albite. La *cassitérite* est répartie assez régulièrement en fins cristaux losangiques très souvent associés à la lépidolite. La répartition de la « *néotantalite* » en petits cristaux cubiques parfois enveloppés d'une auréole de *niobo-tantalite*, de la *tantalite* et de la *herdérite* [6] semble moins régulière. Leur intérêt économique est actuellement à l'étude en même temps que celle de la cassitérite et des minéraux lithinifères. Le *béryl* a été trouvé en cristaux blanchâtres centimétriques disséminés dans des zones riches en apatite verte; il peut former aussi de petits amas de cristaux en agrégats radiés; enfin on l'a rencontré en cristaux millimétriques rares dans la masse de l'albitite.

Il ressort de cette description que la qualification de granite (ou de granulite), qui avait été primitivement donnée à cette roche, ne convient pas. La nature particulière du mica, le comportement du quartz et surtout l'existence d'au moins deux phases très distinctes, l'une à albite-lépidolite, l'autre à quartz tardif, nous conduisent à proposer le nom d'albitite quartzique à lépidolite.

c. *Faciès particuliers, altérations et minéralisations externes.* — Nous avons déjà indiqué que l'albite pouvait localement être le seul minéral composant de la roche; il en est de même, quoique plus rarement et toujours à proximité du contact, pour l'apatite, la topaze ou la lépidolite.

La greisénisation de l'albitite donne naissance à des greisens quartzeux, quartzo-micacés ou micacés à la limite de la coupole; elle peut s'accompagner d'un enrichissement en cassitérite noire, avec ou sans « varlamofite », associée à des traces de stannite et cuivre gris. Les micas à grain fin de ces greisens sont susceptibles de remplacer les autres minéraux en presque totalité; ils ne sont pas ou peu lithinifères. Les greisens quartzo-micacés se développent également dans la masse de la roche, au toit et au mur des filons de quartz qui la traversent; *ces derniers peuvent représenter le terme ultime, le long des zones de fracturation, de la phase de silicification générale qui a affecté l'albitite dans sa masse et donné naissance aux porphyroblastes de quartz.*

Dans tous ses affleurements l'albitite quartzique de Beauvoir est largement kaolinisée. Les reconnaissances par sondages montrent que cette kaolinisation disparaît avec la profondeur, ne se maintenant que partiellement le long de certains filons de quartz et avec une intensité décroissante. Le rôle de l'altération supergène et de la fracturation apparaît donc ici comme essentiel. L'altération supergène a également donné naissance à quelques minéraux particuliers, sulfates et phosphates peu communs, qui ont été décrits par J. Nicolas et A. de Rosen [7].

En dehors des minéralisations « internes » potentielles existant dans la masse même de l'albitite quartzique, on a exploité dans les micaschistes encaissants un gisement de tungstène de morphologie et de caractère nettement distincts de celui connu au Nord du granite des Colettes.

Il s'agit d'un stockwerk de filons et filonnets de quartz à ferbérite scandifère, souvent accompagnée de topaze et de feldspath potassique. Cette minéralisation est recoupée à la fois par le granite et par l'albitite quartzique, ce qui suggère une origine, en liaison probable avec une phase plus précoce de l'évolution de ces roches. Enfin au Sud du massif d'Échassières on connaît des minéralisations en étain dispersées dans les micaschistes eux-mêmes ou associées à des filons de porphyres quartzifères (Les Chaillats, La Gourdonne, Les Bois Menus, etc.).

CONCLUSION. — L'albitite quartzique à lépidolite de Beauvoir est un type de roche remarquable, jamais encore signalé en France; nous avons trouvé une autre albitite quartzique, sans lépidolite, dans le gisement d'étain de Montebras (Creuse) où elle forme une couronne autour d'une intrusion microgranitique. Beus, Severov et Sitnin [8] ont décrit récemment dans des massifs granitiques de Transbaïkalie des roches analogues, à gisement en coupole, qu'ils classent parmi les apogranites. Ces auteurs les interprètent comme des roches d'origine métasomatique résultant de l'évolution postmagmatique de granites primaires à biotite et oligoclase, évolution comportant un certain nombre de phases caractérisées par l'apparition et le remplacement successifs de microcline, d'albite, de micas, lithinifères ou non, de quartz, etc. et la présence de métaux rares tels que : étain, lithium, béryllium, niobium, tantale, thorium, terres rares, qui leur donne un grand intérêt métallogénique.

Dans l'albitite de Beauvoir on retrouve les dernières phases de cette évolution, avec concentration d'éléments rares, mais on ne connaît pas encore le granite primaire dont elle pourrait provenir.

(*) Séance du 31 mai 1965.

(1) L. DE LAUNAY, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1888, p. 1065.

(2) E. RAGUIN, *Carte géol. Fr.*, n° 216, 1944, p. 127.

(3) G. AUBERT et J.-P. BONNICI, 88e *Congrès des Sociétés savantes*, 1963 (II), p. 321.

(4) J.-L. JAEGER, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 15-16, 1953, p. 345.

(5) J. LAMEYRE et M. ROQUES, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6479.

(6) G. AUBERT et L. BURNOL, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 272.

(7) J. NICOLAS et A. DE ROSEN, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 86, 1963, p. 126.

(8) A. A. BEUS, E. A. SEVEROV et A. A. SITNIN, *Izd. A. N. S. S. S. R.*, Moscou, 1962, 1 volume de 196 pages.

(*Bureau de Recherches géologiques et minières, 74, rue de la Fédération, Paris, 15e*).

PALÉOBOTANIQUE. — *Découverte d'une flore villafranchienne au Chadefaux, près Collandres, Cantal.* Note (*) de M. **Pierre Grangeon**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le Chadefaux est une colline basaltique située sur la rive gauche de la Véronne, entre cette dernière rivière et le ruisseau de la Marinie, à 10 km environ, au Sud de Riom-ès-Montagnes.

Les empreintes de plantes fossiles que nous avons pu récolter sont conservées dans une diatomite, activement exploitée par la Société C.E.C.A.

Cette diatomite se déposa dans un lac qui occupait une cuvette creusée dans la Brèche andésitique. Les bords de cette cuvette sont parfaitement visibles à l'Est et au Sud de la colline.

Toutes les empreintes que nous avons étudiées proviennent de la carrière ouverte par la C.E.C.A. sur le flanc occidental du Chadefaux. En ce point la diatomite est surmontée par 6-7 m de couches formées par des intercalations de projections volcaniques fines, d'argile et de diatomite impure. L'ensemble est coiffé par le basalte du Chadefaux qui culmine à 1172 m.

1. Espèces observées. — Pinacées. — *Abies* sp. — Une aiguille et deux graines ailées, appartiennent au genre *Abies*. La forme et les dimensions de l'aiguille rappellent ce qu'on observe chez *A. alba* Miller (*A. pectinata* D.C.) et chez *A. numidica* de Lannoy. Les graines se rapprochent, d'une part de celles d'*A. alba* et, d'autre part, de celles d'*A. nordmanniana* Spach. Des recherches ultérieures nous permettront, sans doute, de préciser davantage les affinités spécifiques du Sapin fossile du Chadefaux.

Bétulacées. — *Betula subpubescens* Gœp. : La présence de cette espèce de Bouleau fossile est attestée par des empreintes foliaires, très proches de celles que nous avons rencontrées dans les schistes à diatomées du Miocène supérieur des environs de Privas. Ces feuilles fossiles sont voisines de celles de l'espèce actuelle *B. pubescens* Ehrh.

Betula macrophylla Heer. : Plusieurs empreintes représentent d'autres espèces de Bouleaux, à feuilles bien plus grandes que celles de l'espèce précédente. Elles sont à rapprocher de *B. macrophylla* Heer, qu'on rencontre dans de nombreux gisements, depuis l'Oligocène jusqu'au Villafranchien.

Alnus glutinosa Gaertn. : L'Aulne glutineux est représenté au Chadefaux par une grande feuille, qui par tous ses caractères rappelle l'espèce vivante.

Carpinus betulus L. : Le diatomite du Chadefaux nous a livré l'empreinte d'un involucre de Charme. Cette empreinte ne se distingue pas essentiellement des involucres du Charme bouleau actuel.

Corylus avellana L. : Le Noisetier vivait sûrement non loin du lac villafranchien du Chadefaux, car plusieurs empreintes foliaires attestent sa présence. Ces feuilles fossiles sont semblables à celles du Coudrier vivant.

JUGLANDACÉES. — *Juglans regia* L. : Deux empreintes de folioles exhumées de la diatomite du Chadefaux, rappellent par leur forme et leur nervation, les folioles du Noyer actuel.

FAGACÉES. — *Quercus roburoides* Berenger : Les restes fossiles du genre Chêne sont rares au Chadefaux; nous n'avons, en effet, trouvé qu'une seule empreinte foliaire. Par sa forme et sa nervation cette empreinte se rattache aux Chênes de la section des Rouvres.

Castanea sativa Miller. — Absent actuellement de la région de Collandres, le Châtaignier vivait dans les forêts villafranchiennes de cette contrée, comme l'attestent les quatre empreintes foliaires trouvées au Chadefaux.

SALICACÉES. — *Populus alba* L. : Le Peuplier blanc est représenté dans la florule fossile du Chadefaux, par une feuille entière et par une empreinte foliaire fragmentaire.

Populus tremula L. : Une empreinte foliaire orbiculaire, à contour muni de dents arrondies et inégales rappelle les feuilles du Peuplier tremble de nos régions.

ACÉRACÉES. — *Acer pseudoplatanus* L. : Cette espèce devait être relativement abondante non loin des rives du lac villafranchien, car elle a laissé de très nombreuses empreintes foliaires au Chadefaux. Toutes rappellent par leur forme et leur nervation les feuilles de l'Érable sycomore.

ULMACÉES. — *Ulmus braunii* Heer : Le genre *Ulmus* est représenté par plusieurs empreintes foliaires, plus ou moins fragmentaires, de sorte qu'il est difficile de les rattacher à l'une ou à l'autre des espèces vivantes; nous les attribuons donc à l'espèce de Heer, dont les affinités sont multiples.

2. ANALYSE POLLINIQUE. — La détermination des pollens et spores trouvés dans la diatomite du Chadefaux, a été effectuée par le Docteur Florschültz. Ont été reconnus :

Abies, *Pinus* type *silvestris*, *Pinus* type *haploxylon*, *Picea*, *Sciodopitys*, *Taxodium*, *Tsuga* cf. *canadensis*, *Alnus*, *Betula*, *Carpinus*, *Corylus*, *Fagus*, *Quercus*, *Tilia*, *Ulmus*, *Carya*, *Pterocarya*, *Artemisia*, Caryophyllacées, Chenopodiacées, Cyperacées, Ericales, Graminées, *Myriophyllum*, *Nymphæa* *Sparganium*, *Typha latifolia*, Oléacées, *Plantago*, *Athyrium*, *Dryopteris*, *Polypodium*, *Lycopodium*.

3. CONCLUSIONS. — Les flores macroscopique et microscopique du Chadefaux, par leur composition générique et spécifique, se rangent au Villafranchien.

La présence de genres tels que : *Juglans*, *Carya*, *Pterocarya*, *Castanea*, *Sciadopitys*, *Taxodium*, qui ne pourraient croître de nos jours dans la région de Collandres, montre que les conditions climatiques, bien que tempérées, étaient plus chaudes que les conditions climatiques actuelles de cette contrée.

D'autre part, le nombre de familles et genres aux espèces surtout herbacées, signalés par l'analyse pollinique, nous permet de supposer que la forêt n'était pas continue et qu'elle devait être entrecoupée par d'importantes clairières.

Comme la diatomite villafranchienne repose sur la Brèche andésitique, on peut conclure que cette dernière, en ce point, appartient, soit à un Villafranchien plus ancien, soit à une période antérieure.

(*) Séance du 31 mai 1965.

(*Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences, 5, rue Kessler, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

IONOSPHÈRE. — *Sur une instabilité liée à l'apparition de la couche* E *sporadique équatoriale.* Note (*) de MM. **Owen Storey** et **Philippe Waldteufel**, présentée par M. Jean Coulomb.

On étudie les propriétés d'une instabilité de plasma susceptible d'être à l'origine de la couche E sporadique équatoriale.

En 1963, Farley [1] a présenté une explication de l'apparition de la couche E sporadique équatoriale par la propagation d'une onde plane instable dans le plasma ionosphérique en présence de l'électrojet équatorial. Cette explication se basait sur la résolution de l'équation de dispersion relative au plasma; on obtenait en effet une racine instable de cette équation dont les caractéristiques principales correspondaient bien aux observations, à savoir :

— l'instabilité ne se produit que si la vitesse de dérive $|\vec{w}_e|$ des électrons dans l'électrojet est supérieure à un certain seuil w_0;

— w_0 est de l'ordre de la vitesse thermique des ions;

— w_0 augmente rapidement lorsque la direction de propagation s'éloigne de la perpendiculaire au champ magnétique terrestre.

Cependant tous ces résultats ont été obtenus seulement sous forme numérique et graphique; il n'en existe pas d'expressions analytiques et surtout aucune interprétation physique satisfaisante de l'instabilité n'a été proposée.

Cette Note présente les résultats d'une recherche entreprise dans le but de combler ces lacunes.

Pour ce faire, nous avons considéré un plasma constitué d'électrons et d'une seule espèce d'ions positifs, et nous sommes partis des équations de transport macroscopiques comprenant, pour chacune des deux espèces de particule,

— une équation de conservation du nombre de particules;

— une équation de mouvement;

— une équation d'état identique à celle d'un gaz parfait.

Cette dernière hypothèse implique que la pression p est scalaire et isotrope. En outre, on supposera qu'elle est liée à la densité ρ par une loi de la forme $p \prec \rho^\gamma$. Suivant qu'on impose aux mouvements d'être isothermes ou adiabatiques, γ sera pris égal à 1 ou à 5/3. Dans le plasma étudié, ce choix n'est pas évident et peut différer pour les ions et les électrons.

Cela posé, l'équation de dispersion des ondes planes de faible amplitude est obtenue comme condition de compatibilité de ces équations et des équations de Maxwell. Cette méthode diffère de celle de Farley, qui a utilisé pour décrire la dynamique des particules des équations de Vlasov linéarisées avec un terme de collision de type B. G. K. [2].

Pour les ondes de basses fréquences considérées, l'approximation « longitudinale », qui consiste à supposer le champ électrique de perturbation $\vec{E}_1$ parallèle à la direction de propagation, négligeant ainsi le champ magnétique associé à l'onde, est parfaitement légitime. L'équation de dispersion s'écrit alors

$$F_e + F_i + 1 = 0, \tag{1}$$

avec

$$F_e = \frac{\pi_e^2}{j\omega_e(j\omega_e + \nu_e)\dfrac{(j\omega_e + \nu_e)^2 + \Omega_e^2}{(j\omega_e + \nu_e)^2 + \Omega_e^2\cos^2\beta} + k^2u_e^2},$$

$$F_i = \frac{\pi_i^2}{j\omega_i(j\omega_i + \nu_i)\dfrac{(j\omega_i + \nu_i)^2 + \Omega_i^2}{(j\omega_i + \nu_i)^2 + \Omega_i^2\cos^2\beta} + k^2u_i^2},$$

où :

$\pi_e(\pi_i)$ est la fréquence angulaire de plasma électronique (ionique);

$\Omega_e(\Omega_i)$ est la valeur absolue de la gyrofréquence angulaire électronique (ionique);

$\nu_e(\nu_i)$ est la fréquence de collision électron-neutre (ion-neutre);

$u_e(u_i)$ est la vitesse du son, caractéristique de l'agitation thermique des électrons (des ions);

$$\omega_e = \omega - \vec{k}.\vec{w}_e; \qquad \omega_i = \omega - \vec{k}.\vec{w}_i;$$

$\vec{w}_e(\vec{w}_i)$ est la vitesse de dérive des électrons (des ions) sous l'influence du champ électrique statique $\vec{E}_0$ associé à l'électrojet;

ω est la fréquence angulaire de l'onde considérée;

$\vec{k}$ est son vecteur nombre d'onde angulaire; $\hat{k}$ est un vecteur unitaire parallèle à $\vec{k}$; k est le module de $\vec{k}$ $(\vec{k} = k\hat{k})$;

β est l'angle de $\hat{k}$ avec le champ magnétique terrestre.

Dans la région E de l'ionosphère équatoriale, les paramètres que nous venons d'énumérer se situent de la façon suivante :

$$\left\{\begin{array}{l} \Omega_i \ll \nu_i < \pi_i \sim \nu_e \ll \Omega_e < \pi_e, \\ |\vec{w}_i| \ll u_i \sim |\vec{w}_e| \ll u_e. \end{array}\right. \tag{2}$$

Entre autres conséquences, ces inégalités indiquent que les électrons sont essentiellement contrôlés par le champ magnétique, tandis que les ions sont contrôlés par les molécules neutres, par l'intermédiaire des collisions.

En exploitant ces inégalités, il est possible de résoudre d'une façon approchée l'équation (1). Pour des longueurs d'onde supérieures à 3 m on aboutit aux résultats suivants :

— la partie réelle de ω s'écrit

$$\mathrm{Re}(\omega) \simeq \vec{k}.\vec{V}_0,$$

avec

$$\vec{V}_0 \simeq \frac{\Omega_e \Omega_i}{\Omega_e \Omega_i + \nu_e \nu_i} \vec{w}_e = A\vec{w}_e. \quad (3)$$

Dans la presque totalité de la région E, A est voisin de 1 ; c'est ce qui est admis ici.

— la partie imaginaire de ω s'écrit, pour $\beta = \pi/2$,

$$\mathrm{Im}(\omega) = \frac{1}{\Omega_e \Omega_i} \left[2u_i^2 - \frac{(\hat{k}.\vec{w}_e)^2}{\left(1 + \frac{\nu_e \nu_i}{\Omega_e \Omega_i}\right)^2} \right] k^2 \nu_e. \quad (4)$$

Rappelons qu'une instabilité se manifeste par une valeur négative de $\mathrm{Im}(\omega)$ correspondant à une valeur de k réelle. Cette formule met donc bien en évidence l'effet de seuil lié à la situation de la projection de $\vec{w}_e$ sur $\hat{k}$ par rapport à la vitesse du son dans le gaz des ions. Le seuil w_0 (valeur de $\hat{k}.\vec{w}_e$ telle que $\mathrm{Im}(\omega) = 0$), est égal à $\sqrt{2}\, u_i (1 + \nu_i \nu_e / \Omega_i \Omega_e)$.

— w_0 varie avec β au voisinage de $\pi/2$ de la façon suivante :

$$w_0 \simeq \sqrt{2}\, u_i \left[1 + \frac{\Omega_e \nu_i}{\Omega_i \nu_e} \left(\frac{\nu_e^2}{\Omega_e^2} + \cos^2\beta \right) \right]. \quad (5)$$

Le rapport ν_e^2/Ω_e^2 est très petit, aussi la formule (5) traduit-elle une variation très rapide de w_0 en fonction de β.

L'ensemble de ces formules permet de constater un bon accord qualitatif et quantitatif, dans la limite des approximations faites, avec les résultats de Farley. Cet accord montre que l'approche macroscopique est satisfaisante dans le domaine étudié. De plus il met en évidence la parenté, soulignée par Dougherty [3], entre le terme de B. G. K. simplifié conservant localement les particules employé dans les équations de Vlasov et le terme de collision classique de la théorie magnétoionique.

L'expression (3) permet de faire un autre rapprochement important. En effet, les électrons étant contrôlés par le champ magnétique, on a

$$\vec{w}_e \simeq \frac{\vec{E}_0 \times \vec{B}_0}{B_0^2}, \quad (6)$$

où $\vec{E}_0$ est le champ électrique statique, et $\vec{B}_0$ l'induction du champ magnétique terrestre. Par suite,

$$\vec{V}_0 \simeq \frac{\Omega_e \Omega_i}{\Omega_e \Omega_i + \nu_e \nu_i} \frac{\vec{E}_0 \times \vec{B}_0}{B_0^2}. \quad (7)$$

Cette expression n'est autre que la vitesse de dérive des irrégularités faibles d'ionisation dans l'ionosphère lorsqu'on applique un champ électrique perpendiculaire au champ magnétique, telle que l'ont calculée Clemmow et Johnson [4] et Kato [5]. Les premiers auteurs, qui avaient effectué comme ici une décomposition en ondes planes, trouvaient que l'onde correspondante était amortie par diffusion, quelle que soit la vitesse

de dérive des électrons. Ce désaccord provient du rôle de l'inertie des ions, qui avait été négligée; en effet il est facile de vérifier que pour des vitesses $|\vec{w}_e|$ faibles on retrouve leurs conclusions. Réciproquement, nous trouvons que l'inertie des ions joue un rôle déterminant dans le mécanisme de l'instabilité; à notre avis, celle-ci ne peut pas être assimilée à l'instabilité à double faisceau.

Cette étude fait partie d'un programme de recherches entreprises sous l'égide du Centre National d'Études Spatiales. Les résultats seront publiés ailleurs avec plus de détail.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) D. T. FARLEY, *J. Geophys. Res.*, 68, 1963, p. 6083.

(2) Il s'agit ici d'une expression simplifiée du terme proposé par P. L. BHATNAGAR, E. P. GROSS et M. KROOK (*Phys. Rev.*, 94, 1954, p. 511) pour tenir compte des collisions. Plus précisément, on définit une fréquence de collision indépendante de la vitesse et l'on écrit le terme de collision de l'équation de Boltzmann sous la forme suivante :

$$\left.\frac{\partial n(\vec{r}, \vec{v}, t)}{\partial t}\right|_{\text{coll}} = -\nu n(\vec{r}, \vec{v}, t) + \nu \int n(\vec{r}, \vec{v}, t)\, \underline{d^3 v}\, f_{\text{équilibre}}(v).$$

(3) J. P. DOUGHERTY, *J. Fluid. Mech*, 16, 1963, p. 126.

(4) P. C. CLEMMOW et M. A. JOHNSON, *J. Atmos. Terrest. Phys.*, 16, 1959, p. 21.

(5) S. KATO, *Planet. Space Sc.*, 11, 1963, p. 823.

(*Groupe de Recherches ionosphériques*
et *Centre National d'Études des Télécommunications*,
Issy-les-Moulineaux, *Seine*.)

IONOSPHÈRE. — *Réception en Afrique du Sud de signaux émis par l'émetteur ondes longues de Sainte-Assise et propagés dans le mode sifflement.* Note (*) de MM. **Jean Delloue, Michel Garnier** et **Jean-Marc de Comarmond**, présentée par M. Jean Coulomb.

Des échos gyroélectriques ont pu être détectés. Les fluctuations importantes et rapides de leur temps de transit suggèrent l'intervention d'un mécanisme particulaire dans la sélection des trajectoires magnétosphériques.

Dans le cadre des Années Internationales du Soleil Calme, une étude de la propagation suivant le mode sifflement des signaux engendrés par un émetteur ondes longues a été entreprise par le Laboratoire de Physique de l'Exosphère de la Faculté des Sciences de Paris. Cette expérience fait partie d'un programme d'investigation des phénomènes géophysiques en deux régions conjuguées magnétiquement : France et Afrique du Sud ([1]).

Les possibilités d'utilisation de l'émetteur n'ont pas permis des enregistrements horaires systématiques analogues à ceux effectués aux États-Unis [([2]), ([3])]. On a donc choisi d'enregistrer au même lieu, simultanément et pendant des périodes relativement longues (une demi-heure), les émissions et les sifflements dans une bande de fréquences suffisamment étendue pour y inclure celle de l'émetteur.

L'émetteur de Sainte-Assise (F. U. B.; 16,8 kc/s; 2°35′ E, 48°32′ N) qui rayonne une puissance de l'ordre de 30 kW, a été modulé par des impulsions de 0,1 s à la récurrence de une par seconde pendant des périodes de 25 mn.

L'équipement récepteur était installé en Afrique du Sud, à Grahamstown (Université Rhodes), au plus près possible du point conjugué de Sainte-Assise. Un calcul basé sur un développement à 48 coefficients place ce dernier à 24°40′ E, 39°25′ S ([4]), à 700 km au Sud — Sud-Ouest de Grahamstown au lieu de 30°04′ E, 50°40′ E (soit à 1300 km au Sud — Sud-Est) dans l'approximation dipolaire. L'emploi d'un développement à cinq coefficients ([5]), ([6]) donne une position intermédiaire (*fig.* 1).

L'ensemble de réception et d'enregistrement ([7]) comportait trois canaux : l'un en bande large, de 1 à 20 kc/s, pour les sifflements, les deux autres en bande étroite (100 c/s) pour la réception de Sainte-Assise. L'un de ces deux derniers canaux, associé à un cadre orienté au maximum de réception de l'onde propagée par le guide terre-ionosphère fournissait la synchronisation. Le second canal, destiné à la réception du mode sifflement était couplé à un cadre orienté à l'extinction de l'onde directe, afin d'éliminer la résiduelle de l'émission de Sainte-Assise subsistant entre les impulsions. L'amplitude de cette résiduelle était en effet de l'ordre de celle attendue pour le mode sifflement. La polarisation généralement très elliptique de ce dernier mode ([8]) n'imposait pas de condition particulière d'orientation du cadre de réception.

La période choisie pour l'installation et les premiers enregistrements (juillet-août) a été déterminée par l'occurrence maximale des sifflements naturels ([3]) et surtout par la période de minimum d'activité des atmosphériques en Afrique du Sud qui imposent la limite de détection des signaux propagés dans le mode sifflement, ou échos gyroélectriques. Commencés le 12 juillet 1964, les enregistrements ont été poursuivis après le départ de la mission le 20 août, grâce à la coopération du Département de Physique de l'Université Rhodes.

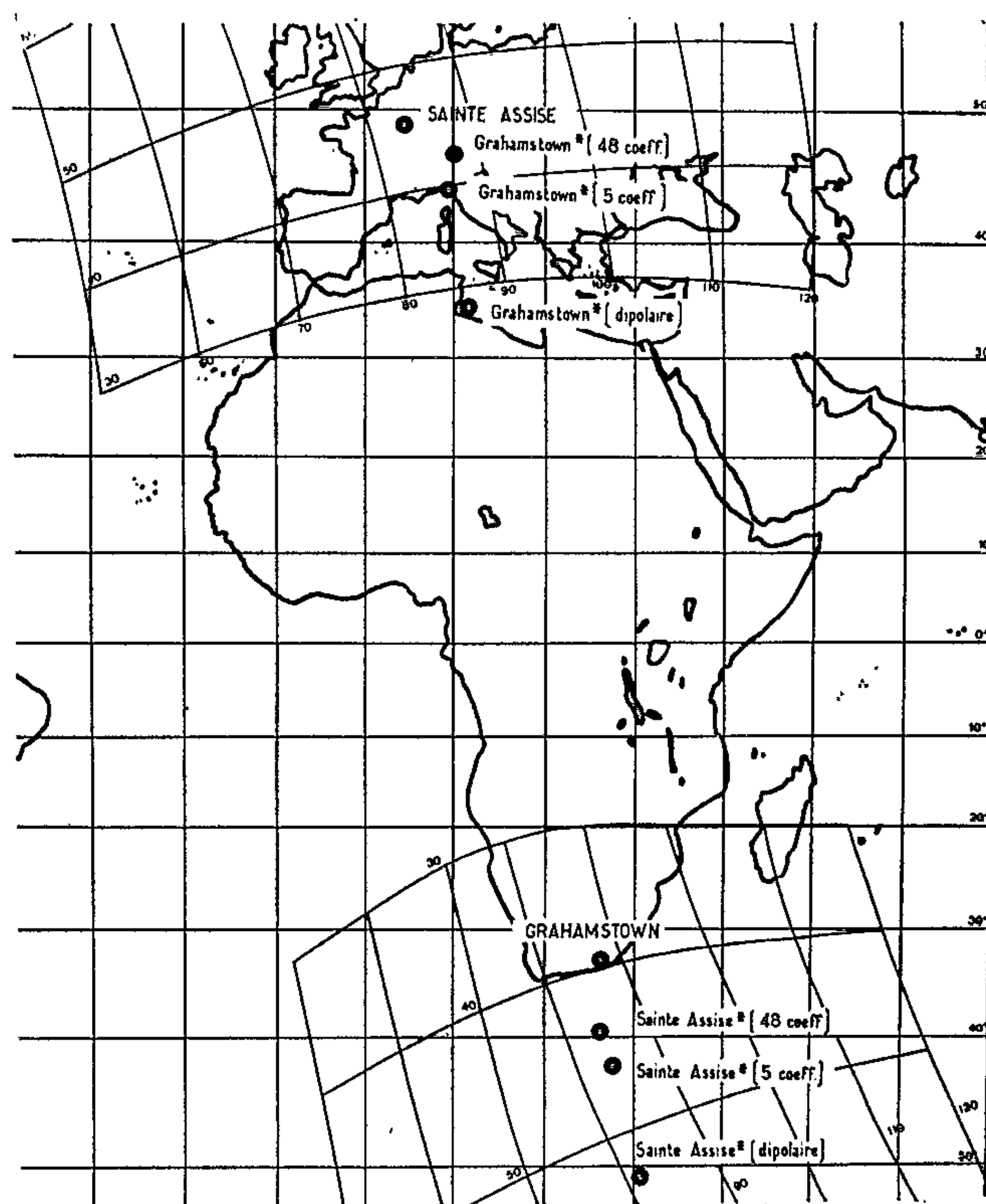


Fig. 1.

Pendant la période 12 juillet-20 août, des échos ont été détectés dans la nuit du 21 au 22 juillet lors des trois vacations (18.25-18.55 T. U.; 21.25-21.55 T. U.; 00.25-00.55 T. U.), les 8 et 9 août aux deux vacations (18.25-18.55 T. U.; 21.25-21.55 T. U., celle de 00.25 étant supprimée) et les 11 et 13 août à une seule vacation sur deux (18.25-18.55 T. U. le 11 et 21.25-21.55 T. U. le 13).

Les amplitudes observées variaient du microvolt par mètre (limite pratique imposée par les atmosphériques) à quelques dizaines de microvolts par mètre, le champ de l'onde directe étant de l'ordre de 200 à 400 μV/m. L'atténuation observée pour le mode sifflement est donc du même ordre que celle citée par d'autres auteurs ([2]).

La figure 2 représente les échos des trois vacations des 21-22 août et fait apparaître une activité qui s'étend sur 6 h avec un maximum vers le milieu de la période. La figure 3 représente les échos de la vacation de 21.25 à 21.55 T. U. du 7 août au cours de laquelle furent observées les amplitudes les plus fortes. La traînée visible sur le bord inférieur de l'enregistrement correspond à l'impulsion reçue par le mode normal de propagation. L'intervalle qui sépare les échos du front de cette traînée est égal au temps de parcours, à une correction près d'environ 30 ms correspondant au temps de propagation de l'onde directe. Les temps de transit des échos sont de l'ordre de 0,3 à 0,6 s.

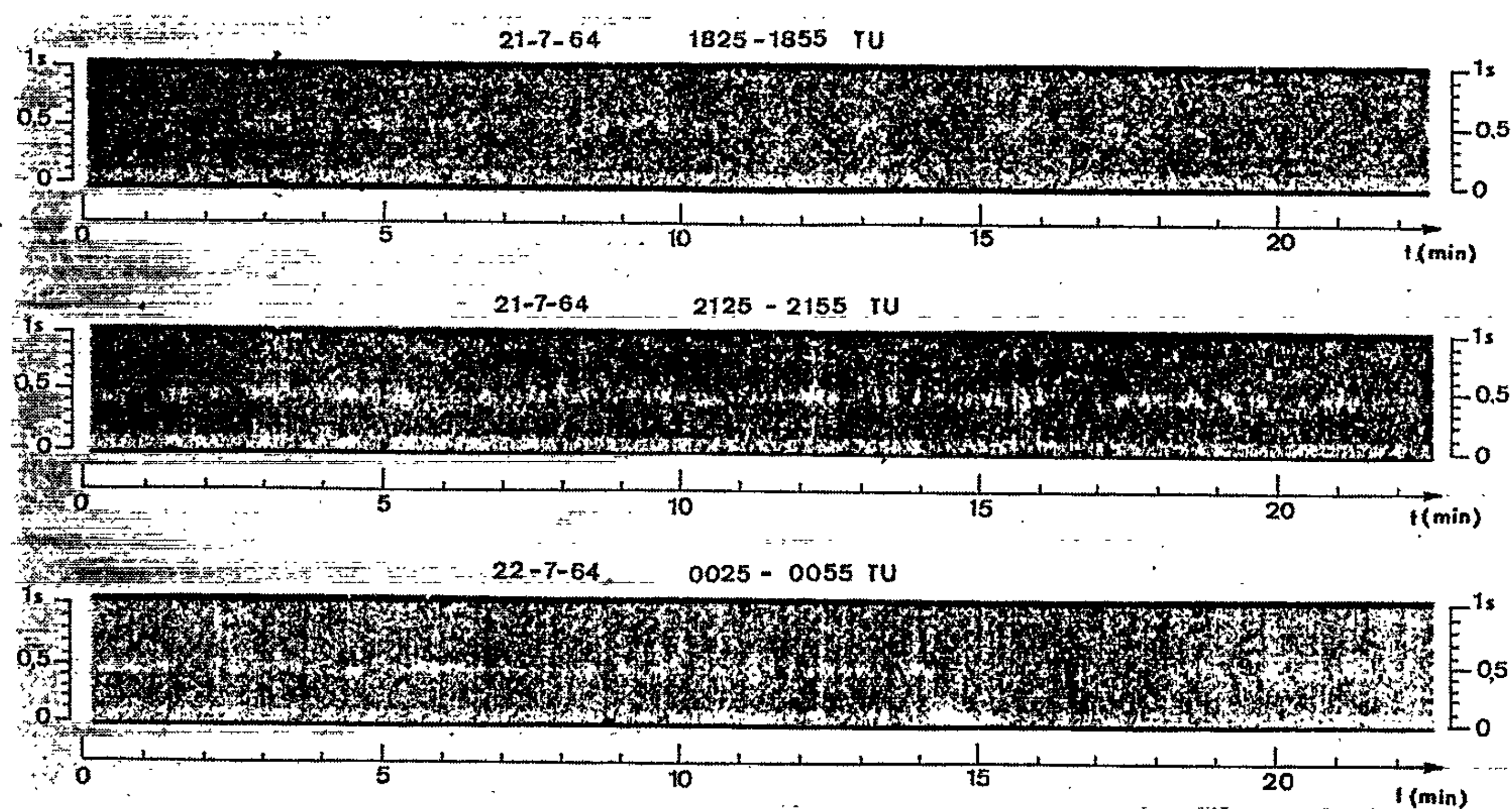


Fig. 2.

Ces échos présentent une grande rapidité d'évolution : ils apparaissent par bouffées irrégulières de l'ordre de quelques dizaines de secondes pendant lesquelles le retard de l'écho et sa durée peuvent varier notablement d'une impulsion à la suivante. Les fluctuations du retard de l'écho sur l'onde directe traduisent des changements rapides des trajectoires empruntées par l'énergie, et celles de la durée indiquent l'existence simultanée de trajectoires voisines. Un tel effet a déjà été observé occasionnellement ([2]), mais il semble avoir été la règle pour les échos enregistrés à Grahamstown. Il faut en conclure qu'un mécanisme particulièrement rapide préside à la sélection des trajectoires des échos à un instant donné.

Des redistributions rapides de l'ionisation dans la magnétosphère ne pouvant se produire, il est plus plausible de supposer l'existence simultanée pendant des périodes assez longues d'un certain nombre de colonnes d'ionisation dans la magnétosphère ([10]) : la sélection des trajectoires s'effectue soit à l'excitation, soit à l'émergence au niveau des couches ionosphériques ou du gradient D. On peut songer par exemple à une

extension plus ou moins profonde des colonnes d'ionisation dans l'ionosphère, ou à des modifications de la transparence du gradient D par des irrégularités. L'ionisation responsable de ces effets doit avoir une durée de vie très faible et être produite par un mécanisme irrégulier mais relativement permanent. Or, dans la région où émergent les échos produits par Sainte-Assise, l'anomalie magnétique d'Afrique du Sud abaisse considérablement les points miroirs des particules piégées dans les ceintures naturelles. L'ionisation supplémentaire produite par les particules et par leur interaction avec l'atmosphère pourrait fournir les irrégularités rapidement variables postulées.

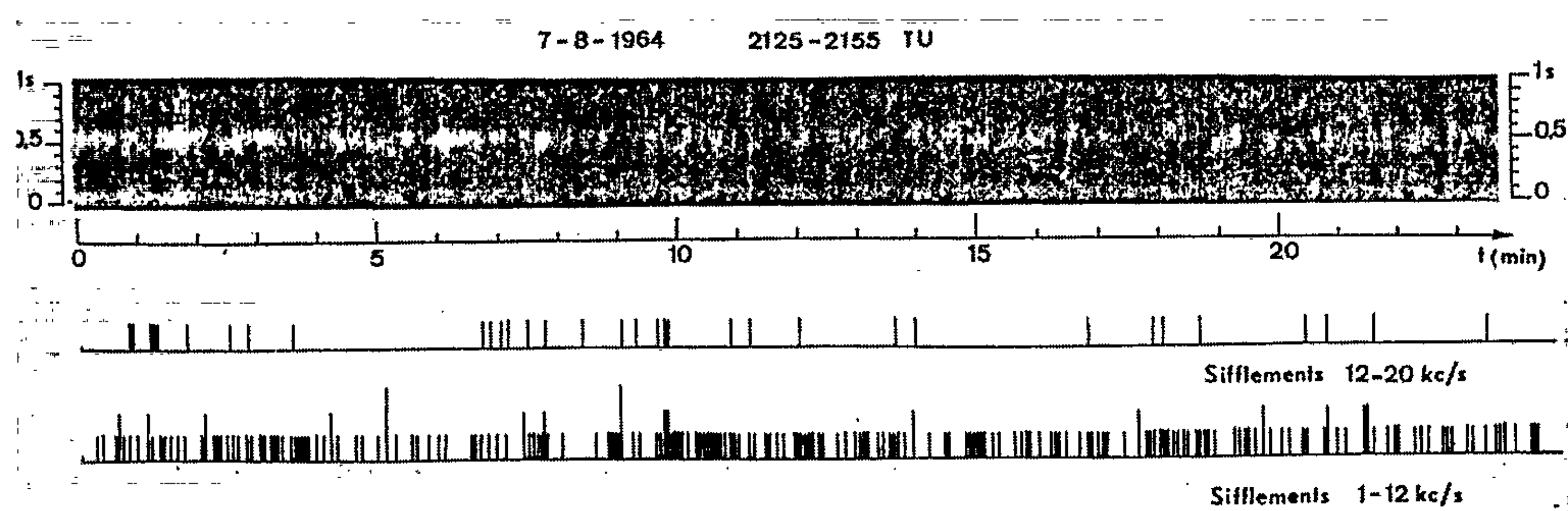


Fig. 3.

Des sifflements naturels ont été enregistrés chaque fois que des échos ont été observés. On a indiqué (*fig.* 3), à côté de l'enregistrement des échos de Sainte-Assise, l'occurrence des sifflements dans deux bandes de fréquence : 1 à 12 et 12 à 20 kc/s. Une échelle arbitraire à trois échelons a été utilisée pour représenter leur intensité. Il n'apparaît pas de corrélation nette, même pour les individus possédant de l'énergie autour de la fréquence de Sainte-Assise : ce résultat est logique si les sifflements et les échos de Sainte-Assise ont emprunté des trajectoires suffisamment différentes.

(*) Séance du 31 mai 1965.

(1) *Chronique de l'U. G. G. I.*, n° 45, août 1962.

(2) R. A. Helliwell, J. Katsufrakis et G. Carpenter, Stanford University, Technical Report 1, March 1962.

(3) H. R. Willard, *J. Geophys. Res.*, 66, 1961, p. 1976.

(4) J. Bitoun, Note technique G. R. I. n° 14, novembre 1963.

(5) B. Hultqvist, *Arkiv för Geofysik*, 3, 1958, p. 63.

(6) P. N. Mayaud, *Ann. Géophys.*, 16, 1960, p. 278.

(7) J. M. de Comarmond, *Thèse de 3e cycle*, Paris-Orsay, juin 1964.

(8) J. Delloue, M. Garnier, F. Glangeaud et P. Bildstein, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1131.

(9) P. A. O'Brien et N. D. Clarence, *J. Geophys. Res.*, 69, 1964, p. 3583.

(10) Y. Corcuff, *Thèse*, Poitiers, 1965.

(*Physique de l'Exosphère,*
Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.)

MYCOLOGIE. — *Pouvoir pathogène des Mucorales dans le règne animal. Une nouvelle mycose chez les Bovidés et les Porcins.* Note (*) de MM. **René Morquer, Charles Lombard, Maurice Berthelon** et **Louis Lacoste**, présentée par M. Roger Heim.

Les auteurs ont isolé de granulations péritonéales des Bovidés et des Porcins, un biotype parasitaire de *Mucor circinelloides* déterminant expérimentalement des lésions dans la névroglie de la Perruche. L'ingestion et les inoculations de spores au Hamster, à la Souris et au Mouton ne provoquent pas d'infection; les rétro-cultures montrent qu'elles conservent leur vitalité dans le sang des Mammifères.

Les Mucorales pathogènes pour les animaux sont peu nombreuses. Elles déterminent des lésions ulcéreuses ou des granulomes d'où l'on isole rarement des thalles mycéliens cœnocytiques dépourvus de septa, de 2 à 12 μ de diamètre. La culture aseptique permet seule d'en effectuer la détermination. La thermophilie de ces organismes est une condition indispensable de leurs aptitudes parasitaires sur les homéothermes. Mais il est nécessaire de procéder à des expériences d'ingestion ou d'inoculation en vue d'établir la réceptivité de l'animal à une mucormycose.

Principales espèces pathogènes. — Les Mucorales passant de l'état saprophytique à l'état parasitaire appartiennent aux genres *Mucor*, *Absidia* et *Rhizopus*. *M. pusillus* Lindt, espèce naine à columelle pyriforme, cause une pneumomycose chez le Cheval (Tscherniak) ([1]) et un avortement chez la Vache (Jungher) ([2]). Il attaque aussi *Phoca groenlandica* (Kaplan) ([3]). La même espèce provoque expérimentalement chez le Lapin une néphrite mortelle en 5 jours. *M. spinosus* Van Tieghem, à columelle appendiculée et spores aspérulées, détermine une mycose frontale des Équidés. *M. javanicus* Wehmer est l'agent d'une inflammation mortelle du gésier chez les Poussins (Porges et coll.) ([4]). *Absidia corymbifera* (Cohn) Vuillemin est responsable d'une tuméfaction des ganglions inguinaux et submaxillaires du Porc (Vink) ([5]) et du Cobaye. Il envahit les organes copulateurs du Bœuf. Symeonidis et Emmons ([6]) ont décrit un granulome sous-cutané causé par le même organisme chez la Souris. *A. ramosa* (Lindt) Vuillemin prolifère dans le mucus nasal du Cheval. *Rhizopus Cohnii* Berlese et de Toni semble pathogène pour le Porc et provoque l'avortement de la Vache. *R. microsporus* Van Tieghem se rencontre dans l'organisme du Cheval (Costantin et Lucet) ([7]) et aussi du Porc et de la Vache. Ballarini l'a signalé dans le fœtus des vaches avortées. *R. arrhizus* Fischer et *R. oryzæ* Went et Prinzen Geerligs ne se sont montrés pathogènes pour les animaux que par voie expérimentale. Mais depuis 1962, Hesseltine, Spencer, puis Landau et Newcomer ([8]) ont signalé *R. arrhizus* dans des

mucormycoses de l'Homme, notamment dans le sinus maxillaire. Enfin Turner ([9]) a relevé la présence de *Syncephalastrum racemosum* en rapport avec l'avortement des vaches dans les laiteries de Hong-Kong.

Causes prédisposantes. — Le diabète et la leucémie accroissent la réceptivité de l'Homme et des animaux aux mucormycoses. La contamination s'effectuerait par la voie respiratoire et par le tube digestif.

Observations personnelles. — Des granulations péritonéales tantôt translucides, tantôt caséocalcaires, simulant macroscopiquement la granulie tuberculeuse, s'observent chez les Bovidés et les Porcins provenant du Finistère, de la Vendée et de la Normandie. Elles contiennent en abondance des germes de Mucorales que nous avons isolés aseptiquement en milieu de Raulin acide (pH 3,2), puis sur carotte. Le mycélium thermophile produit des sporocystes de 27 à 37°. Leur diamètre mesure de 31 à 55 μ; leur columelle sphérique, 14 à 26 μ; les spores ovoïdes, 4 à 5,2 μ.

Plusieurs prélèvements effectués à des dates variées sur des Bovidés en différentes régions du Nord-Ouest de la France, ont permis de retrouver la même Mucorale. Les sporophores diversement courbés et groupés en sympodes ont motivé une comparaison taxinomique avec des espèces voisines par leur mode de fructification, appartenant aux *Mucor* de la section *Circinellastrum* et aux *Circinella*. L'étude morphologique et les mensurations ont montré que le champignon isolé par nous, appartenait à une espèce habituellement considérée comme coprophile et terricole : *Mucor circinelloides* Van Tieghem. Sa localisation à la surface de la séreuse du foie et dans le péritoine paraît donc d'autant plus surprenante. Pourtant la pathogénie de ladite souche ne pouvait être établie que par voie expérimentale.

Expériences de contamination. — A. *Sur les Oiseaux.* — Nous avons choisi *Melopsittacus undulatus*, approprié, d'après nos études antérieures, à l'étude de la pathogénie de plusieurs germes fongiques. L'ingestion de cultures pures de ce *Mucor* sur des caryopses de millet, a provoqué chez les oiseaux des crises alternantes d'hyperactivité et de torpeur s'acheminant vers un état de prostration interrompu par des périodes d'excitation se terminant par la mort au 5e jour. La fixation du cerveau au formol suivie d'inclusion dans la celloïdine suivant la méthode du Professeur Riser et les colorations à l'hématine-éosine selon la technique de Nissl, ont mis en évidence une réaction importante de la microglie avec une légère hypertrophie protoplasmique, une prolifération de l'endothélium des vaisseaux, un environnement de ceux-ci par des histiocytes et des fibroblastes. Au niveau des méninges, certaines zones de l'arachnoïde sont infiltrées de lymphocytes. De telles lésions du cerveau paraissent dues à l'action de toxines fongiques. A l'intérieur du cervelet, les cellules de Purkinge restent intactes.

B. *Sur les Mammifères.* — *a. Le Hamster : Mesocricetus auratus*, nourri de blé, de carotte ou de foie largement ensemencés avec le *Mucor*, n'a manifesté aucune perturbation externe dans son comportement, mais seulement un amaigrissement à partir de l'alimentation à base de foie « moisi », un affaiblissement des réactions musculaires et une inappétence partielle. Aucune mycose externe ne s'est manifestée. L'inoculation intracardiaque d'une suspension de spores dans le sérum physiologique a provoqué une paralysie du train postérieur par suite de la diffusion des spores le long des artères fémorales. Le hamster succombe trois jours après l'inoculation en rendant du sang par la bouche, signe évident d'une embolie pulmonaire. Trois prélèvements de sang du cœur à l'aide de pipettes stériles ont permis d'effectuer des rétrocultures positives de *Mucor circinelloides.* Aucune lésion ne se manifeste dans les autres organes de l'animal.

b. La Souris : Aucune contamination, congestion intense, anomalies nucléaires dans le foie.

c. Le Mouton. — 1° *Per os :* Deux brebis, âgées de 5 et 4 ans, ont reçu une nourriture variée consistant en Légumineuses (*Medicago*), Graminées (*Poa, Festuca, Lolium*). Dans une première expérience l'alimentation était limitée à ces plantes non vulnérantes. Dans une deuxième expérience nous avons ajouté des aliments vulnérants (Composées épineuses telles que *Cirsium arvense, Onopordon acanthium*). Lors d'une troisième expérience nous avons utilisé des végétaux fortement aiguillonnés (*Ulex europæus*) ou munis de cladodes (*Ruscus aculeatus*). Ces tentatives mensuellement répétées, n'ont provoqué aucune infection.

2° *Expérience de scarification :* Sous anesthésie l'incision cutanée suivie de celle des muscles et du péritoine, ont mis à nu le rumen. Une scarification de cet organe a rendu possible le dépôt d'une suspension de spores de *Mucor* dans du sérum physiologique et l'injection du même organisme dans le péritoine, siège initial de l'infection chez les Bovidés. L'examen anatomo-pathologique des différents viscères n'a permis de déceler aucune lésion ulcéreuse ou ganglionnaire.

Conclusion. — Seuls les Oiseaux sont réceptifs à cette souche thermophile de *Mucor circinelloides*; la toxine fongique détermine des lésions de la névroglie. Les spores restent vivantes dans l'organisme de l'animal. L'existence de biotypes parasitaires de ce *Mucor* rappelle ceux que nous avons décrits à propos de *Geotrichum candidum* [10] dans les ganglions caséeux du Porc et les poumons de l'Homme, ainsi que ceux de *Sepedonium chrysospermum* [11] signalés par Mme Touzé-Soulet sur *Boletus edulis.*

La race des hôtes, la synergie des germes paraissent jouer un rôle complexe dans l'exaltation naturelle de la virulence chez les Bovins et les Porcins.

(*) Séance du 24 mai 1965.
(1) W. S. TSCHERNIAK, *Arch. wiss. prakt. Tierheilkunde*, 57, 1928, p. 417.
(2) E. JUNGHER, *J. Amer. Med. Vet. Ass.*, 86, 1935, p. 64.
(3) W. KAPLAN, *Mycopathologia*, 12, 1960, p. 101.
(4) N. PORGES et coll., *Mycologia*, 27, 1935, p. 330.
(5) H. H. VINK, *Tijdschr. voor Diergeneesk.*, 68, 1941, p. 312.
(6) A. SYMEONIDIS et CH. EMMONS, *Arch. of Pathol.*, 60, 1955, p. 251.
(7) J. COSTANTIN et A. LUCET, *Bull. Soc. Myc. Fr.*, 19, 1903, p. 200.
(8) J. W. LANDAU et V. D. NEWCOMER, *J. Pediatr.*, 61, 1962, p. 363.
(9) P. D. TURNER, *Nature*, London, 204, 1964, p. 399.
(10) R. MORQUER, CH. LOMBARD et M. BERTHELON, 8e *Congrès international de Botanique*, 71-78, 1954, p. 11.
(11) J. TOUZÉ-SOULET, *Thèse*, Faculté des Sciences de Toulouse, 1964, p. 124.

(*Laboratoire de Cryptogamie, Faculté des Sciences,*
38, *rue des Trente-six-Ponts, Toulouse, Haute-Garonne.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Différenciation et organisation des chloroplastes dans le parenchyme foliaire et dans le prothalle femelle, ou endosperme, du* Ginkgo biloba *L.* Note (*) de MM. **Henri Camefort** et **Jacques Schaeffer**, présentée par M. Roger Buvat.

Chez le *Ginkgo* les chloroplastes du parenchyme foliaire ont une organisation granaire typique. Ceux qui sont contenus dans les assises cellulaires de la périphérie du prothalle femelle et qui élaborent de la chlorophylle à l'obscurité, ne présentent pas de granums caractérisés mais des empilements très allongés de doubles lamelles.

Le *Ginkgo biloba* différencie des chloroplastes non seulement dans ses feuilles, qui sont éclairées, mais aussi dans certains de ses organes qui se développent à l'obscurité. Tel est le cas du prothalle femelle qui, dans l'ovule, est recouvert par le nucelle et un tégument épais ne permettant pas le passage de la lumière. Les observations qui sont rapportées dans cette Note concernent essentiellement l'organisation de ces deux sortes de chloroplastes, ceux du parenchyme foliaire et ceux du prothalle femelle ou endosperme.

1. *Les chloroplastes du parenchyme foliaire.* — La différenciation des chloroplastes commence de façon uniforme dans toutes les parties des ébauches foliaires prêtes à sortir des bourgeons. Selon un processus, aujourd'hui classique, le feuillet interne de la membrane plastidale émet, en s'invaginant dans la substance fondamentale, des vésicules qui confluent ensuite et forment des doubles lamelles dont les profils sont, au début, plus ou moins réguliers (*l*, *fig. a*, *pl.* I). Dans certaines cellules, et avant même leur exposition à la lumière, les plastes produisent en assez grand nombre des doubles lamelles, au tracé régulier, qui se superposent en certains points du plaste et réalisent des empilements qui annoncent une organisation granaire (*g*, *fig. b*, *pl.* I).

Par la suite, au début de leur croissance hors des bourgeons, les jeunes feuilles du *Ginkgo* ont un limbe peu développé dans lequel il subsiste, tout le long du bord supérieur, une zone où les cellules prolifèrent plus activement que dans le reste de la feuille. Ce territoire se distingue, par sa teinte jaune, des régions sous-jacentes plus chlorophylliennes. Lorsque la hauteur du limbe a atteint 15 à 20 mm environ, cette zonation disparaît et le limbe foliaire est uniformément coloré en vert.

Dans la partie basale du limbe, qui verdit rapidement, la différenciation des chloroplastes est caractérisée par les faits principaux suivants :

1. Un développement important des doubles lamelles qui, en certains points, s'appliquent les unes contre les autres en formant des granums typiques (*g*, *fig. c*, *pl.* I).

2. La présence, dans la substance fondamentale, d'une ou plusieurs inclusions amylacées, volumineuses, qui dilatent le corps du plaste et repoussent vers sa périphérie les systèmes lamellaires formés (*a*, *fig. a* et *b*, *pl.* II).

3. L'apparition de globules osmiophiles nombreux et de tailles variées. Les uns, relativement petits (0,03 μ de diamètre environ), sont localisés sur le bord des disques granaires (flèches simples, *fig. a*, *pl.* II). Les autres, plus volumineux (0,1 μ de diamètre), sont régulièrement alignés entre des doubles lamelles (flèches doubles, *fig. a* et *b*, *pl.* II; *g. o.*, *fig. b*, *pl.* III). Dans les sections tangentielles aux systèmes lamellaires (*fig. c*, *pl.* III), ces globules apparaissent pressés les uns contre les autres. Cependant, il demeure entre eux un espace clair dont l'épaisseur, constante, est de l'ordre de 80 à 100 Å. Par leur dimension et leur disposition ces globules osmiophiles peuvent être rapprochés de ceux qui ont été observés par C. Berkaloff (1) dans les plastes du *Furcellaria fastigiata* et par P. Sitte (2) dans ceux de l'*Atrichum undulatum*.

Explication des Planches.

Techniques. Fixation : $KMnO_4$ (*pl.* I; *fig. a*, *pl.* III); tétroxyde d'osmium (*pl.* II; *fig. b*, *pl.* III; *fig. b, c*, *pl.* V; *pl.* VI); glutaraldéhyde-tétroxyde d'osmium (*fig. c*, *pl.* III; *pl.* IV; *fig. a*, *pl.* V). *Inclusion*, araldite. *Contrastant*, $KMnO_4$.

Abréviations : *a*, amidon; *ch*, chromatine; *c. p.*, corps prolamellaire; *cy*, cytoplasme; *g*, granum; *g. o.*, globule osmiophile; *l*, lamelle double intraplastidale; *li*, lipide; *m*, mitochondrie; *m. e.*, membrane ectoplasmique; *m. p.*, membrane plastidale; *m. t.*, microtubule; *N*, noyau; *p*, plaste; *p. p.*, paroi pectocellulosique; *r. e.*, reticulum endoplasmique; *s. f.*, substance fondamentale des plastes; *t*, tonoplaste; *v*, vésicule; *V*, vacuole.

Planche I.

a et *b*. Début de la différenciation des plastes dans des ébauches foliaires. Observer dans la figure *a*, des vésicules (*v*) et des lamelles doubles (*l*) au tracé irrégulier, dans la figure *b* un empilement de lamelles évoquant un granum (G × 40 000).

c. Section d'un plaste observée dans la partie verte d'une très jeune feuille. Tandis que la formation de vésicules (*v*) se poursuit, des granums (*g*) se différencient. Les flèches désignent un étranglement du plaste pouvant correspondre à une division de ce plaste (G × 30 000).

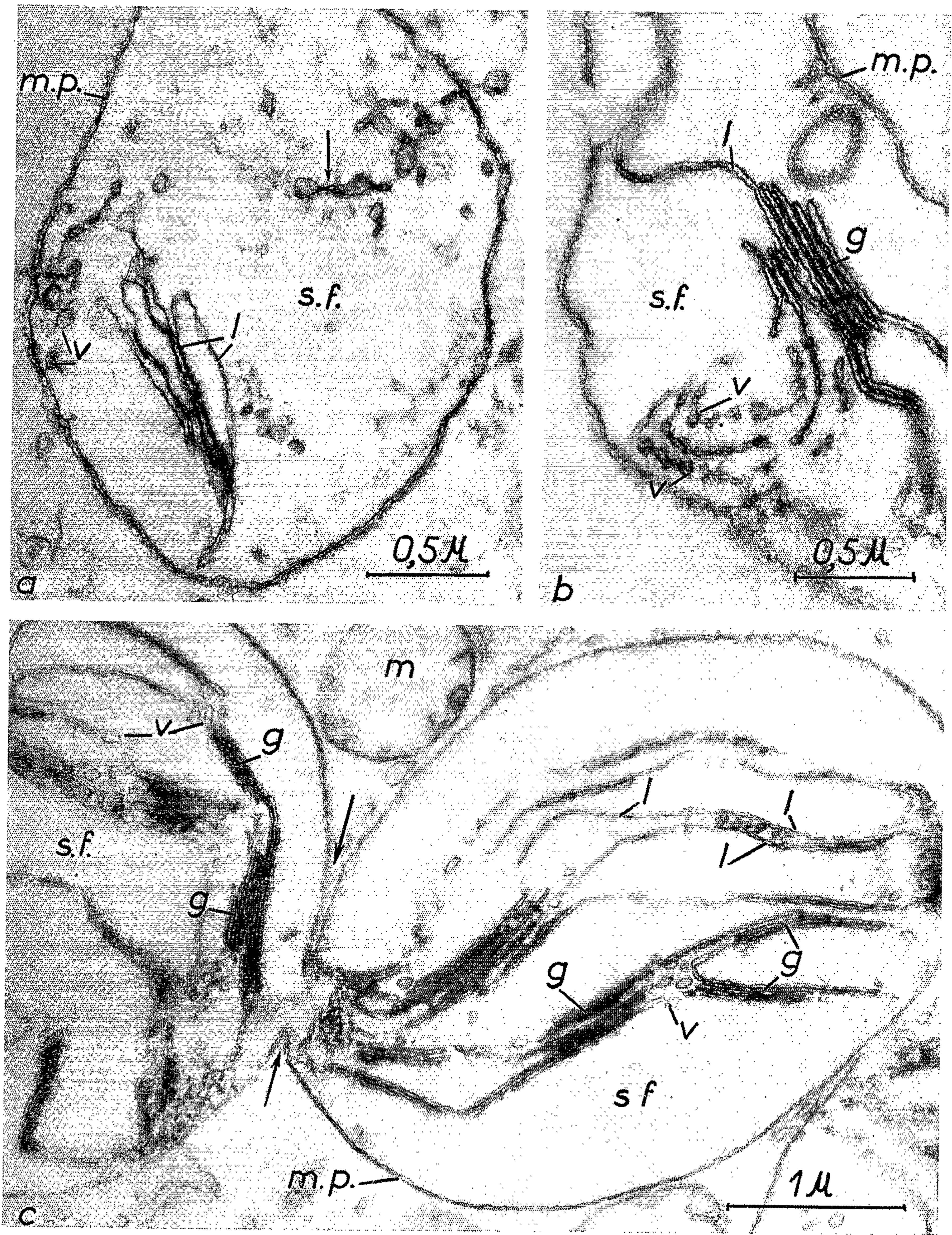
Planche II.

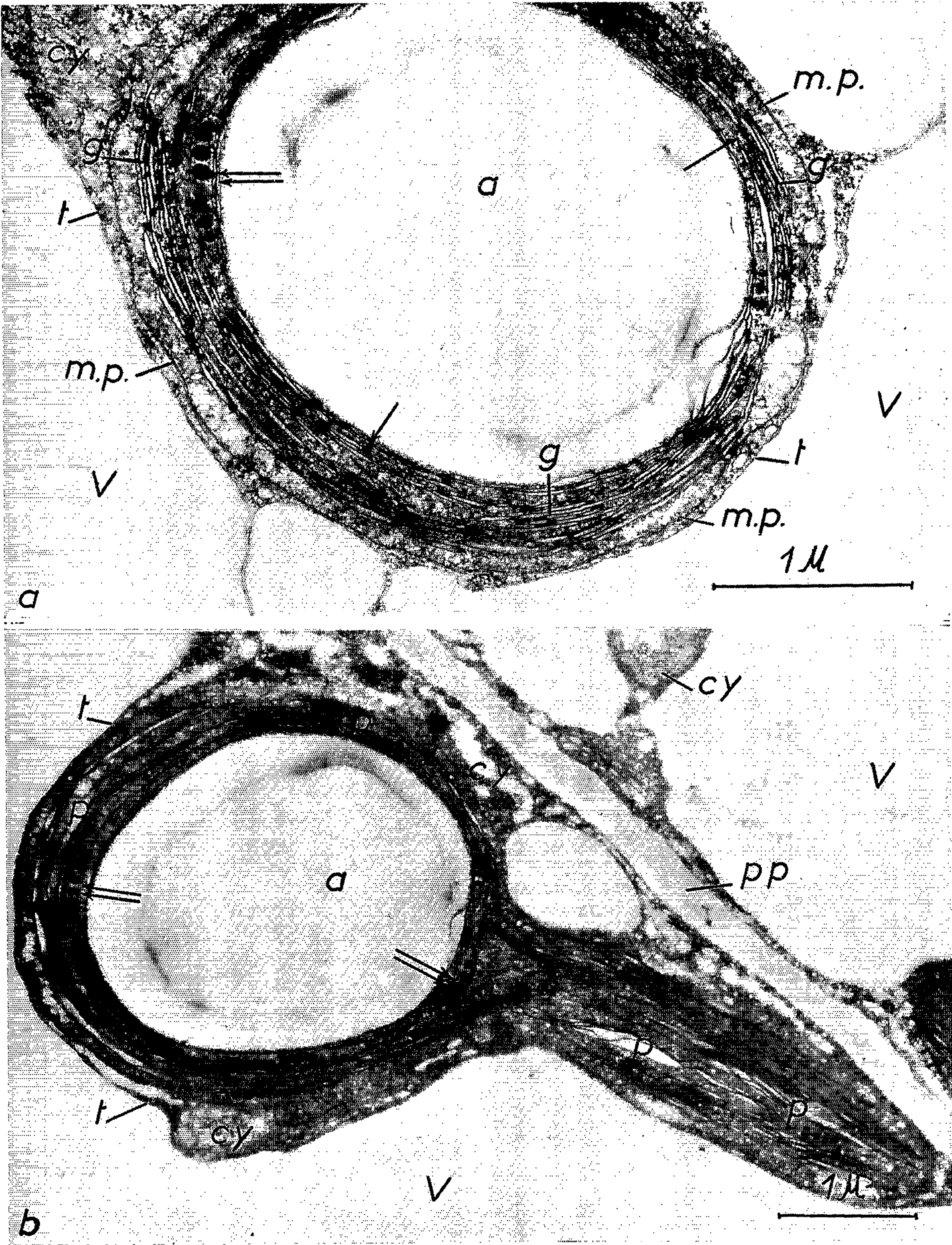
Dépôt d'amidon (*a*) dans des chloroplastes du parenchyme foliaire en cours de différenciation. Observer dans la figure *b* la partie dilatée du plaste (*p*) par une inclusion amylacée (*a*). Les flèches simples désignent des petits globules osmiophiles, les flèches doubles, des globules osmiophiles plus volumineux (G, *a* × 30 000; *b*, 23 000).

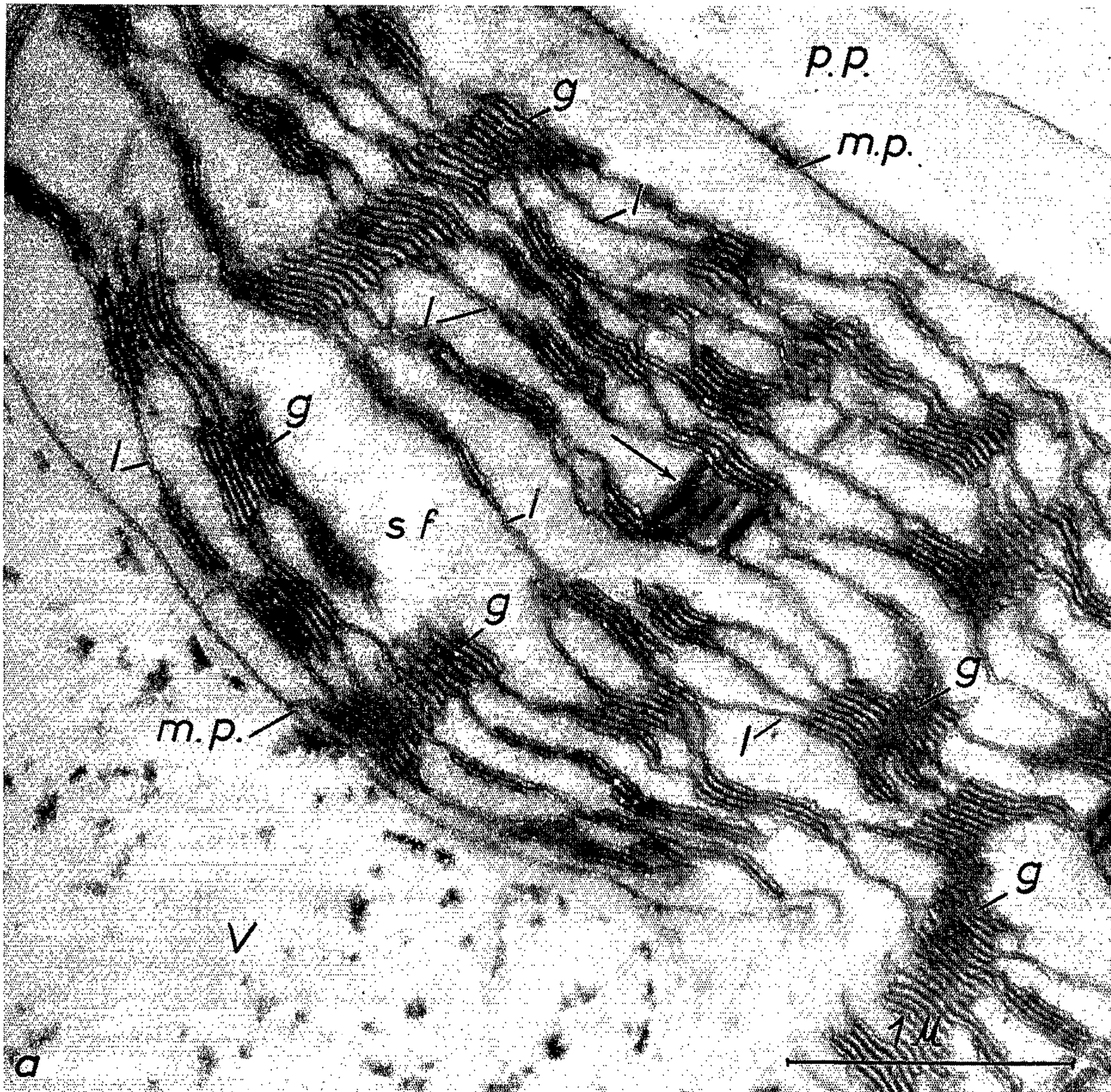
Planche III.

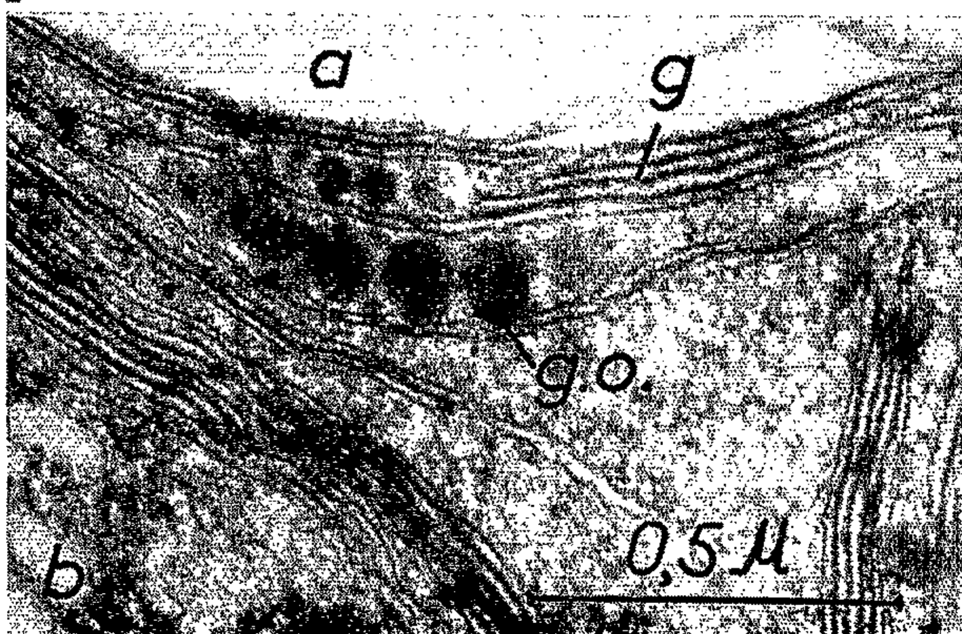
a. Organisation granaire d'un chloroplaste foliaire différencié. La flèche désigne des aspects correspondant aux globules osmiophiles de la figure *b*, obtenus après fixation au permanganate de potassium (G × 40 000).

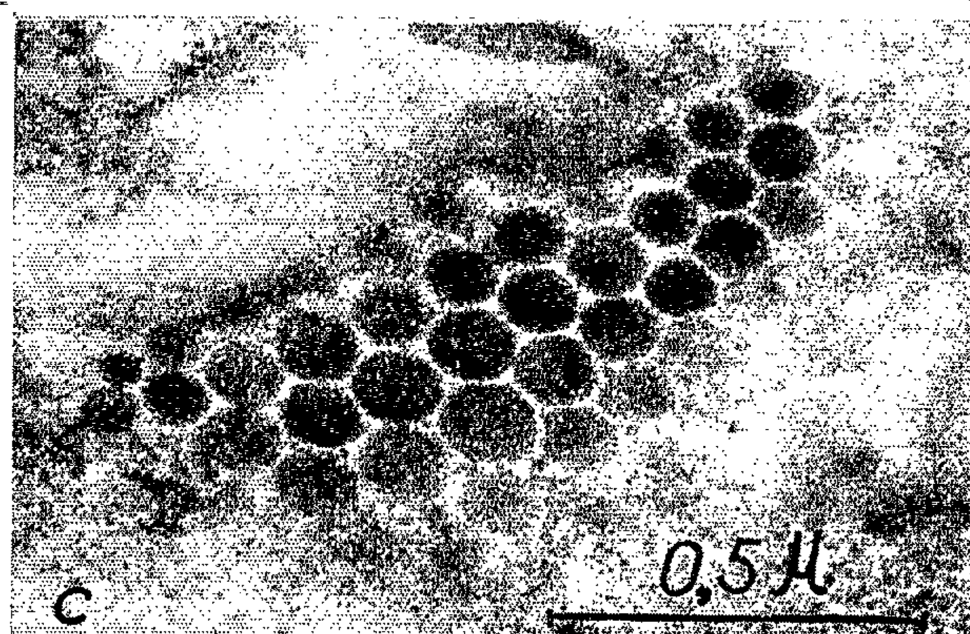
b et *c*. Globules osmiophiles de grande taille dans les chloroplastes des feuilles; *a*, section normale aux systèmes lamellaires; *b*, section tangentielle à ces systèmes (G × 60 000).


m.p.
v
l
s.f.
0,5μ
a
m.p.
l
g
s.f.
v
v
0,5μ
b
m
v
g
s.f.
g
l
l
l
g
g
v
s f
m.p.
1μ
c

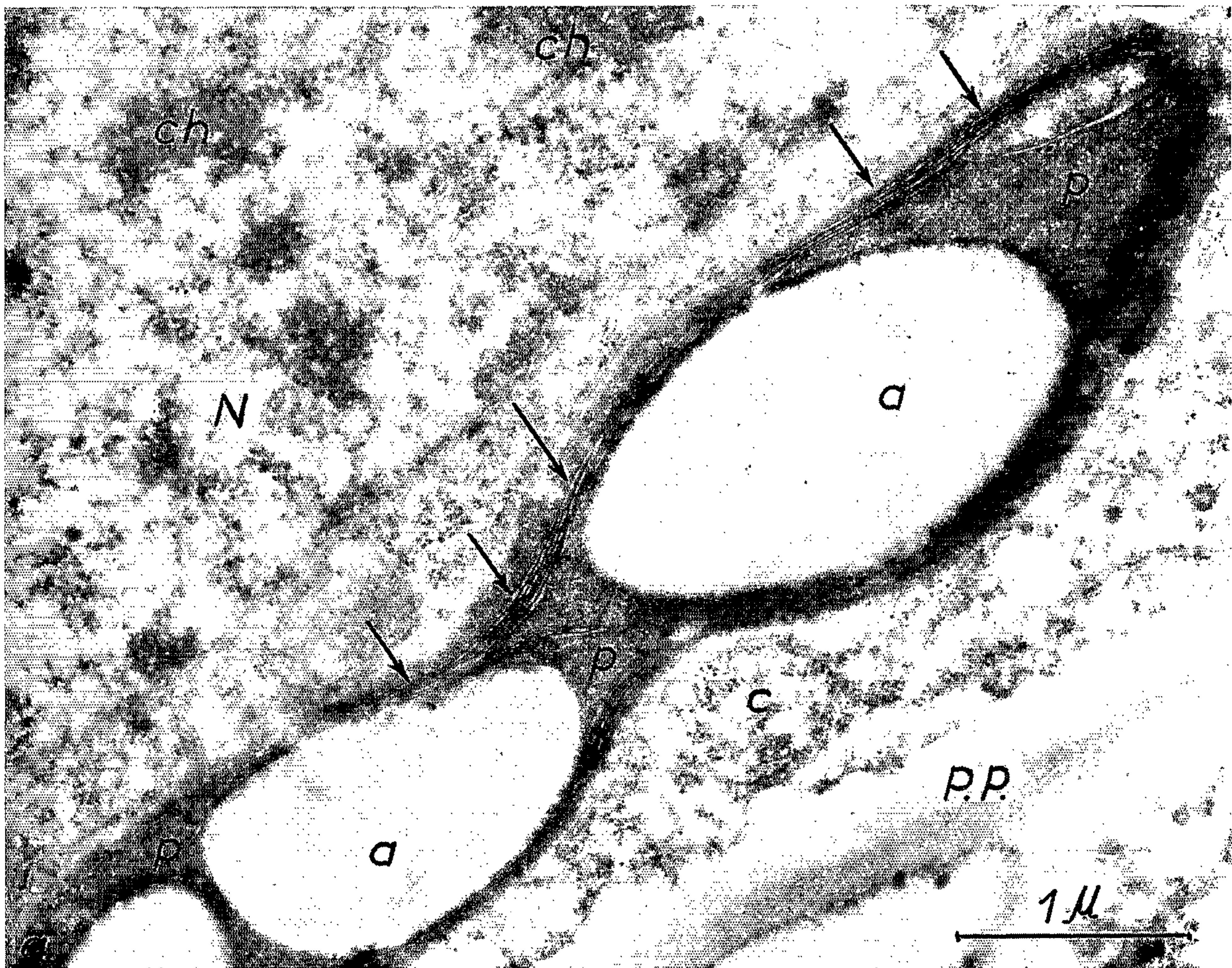

cy
g
t
m.p.
V
a
m.p.
g
V
t
g
m.p.
1 µ
a
t
cy
V
p
a
pp
p
p
t
cy
V
1 µ
b

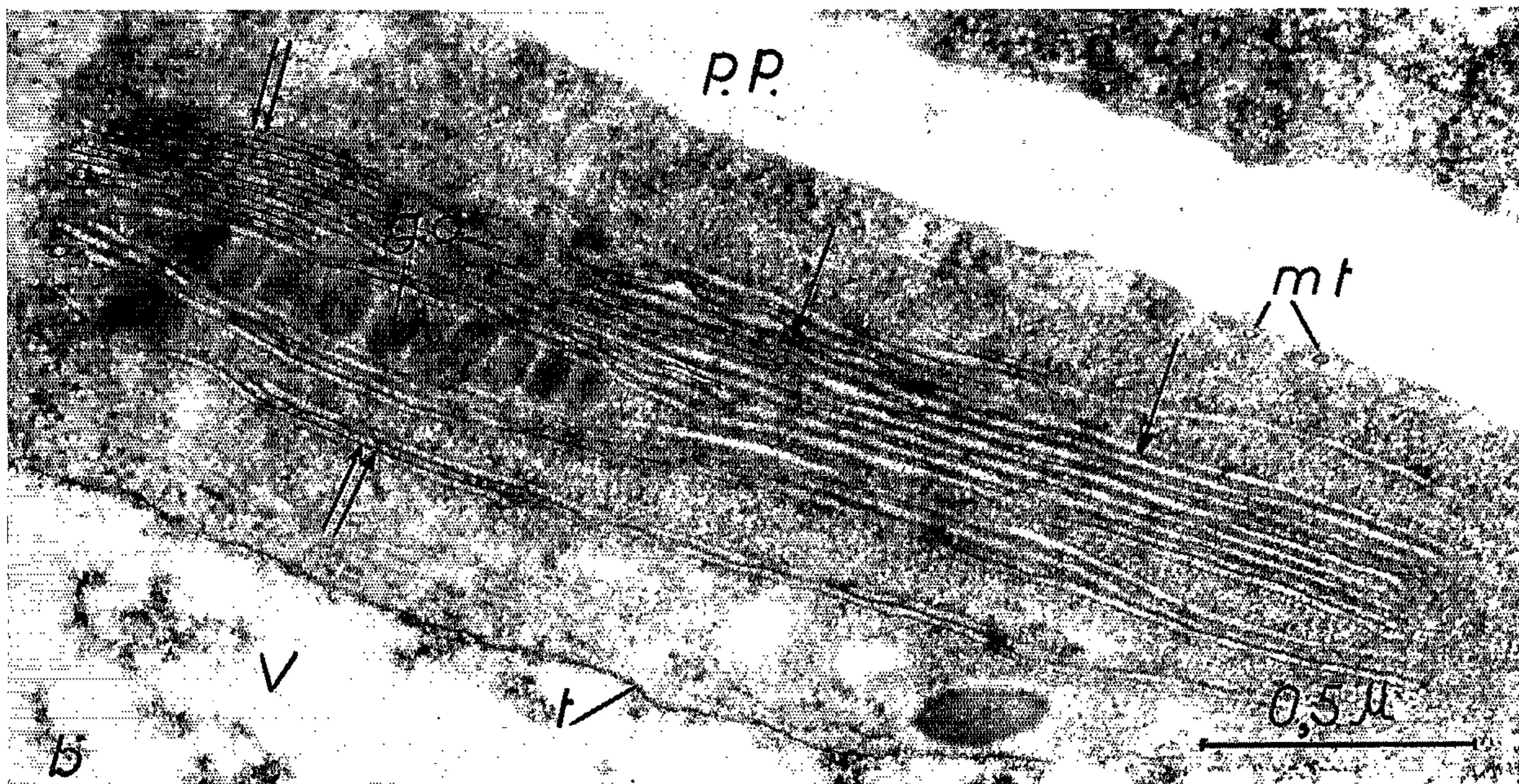

p.p.
m.p.
g
l
l
g
l
s f
l
g
g
m.p.
l
g
V
1 μ
a

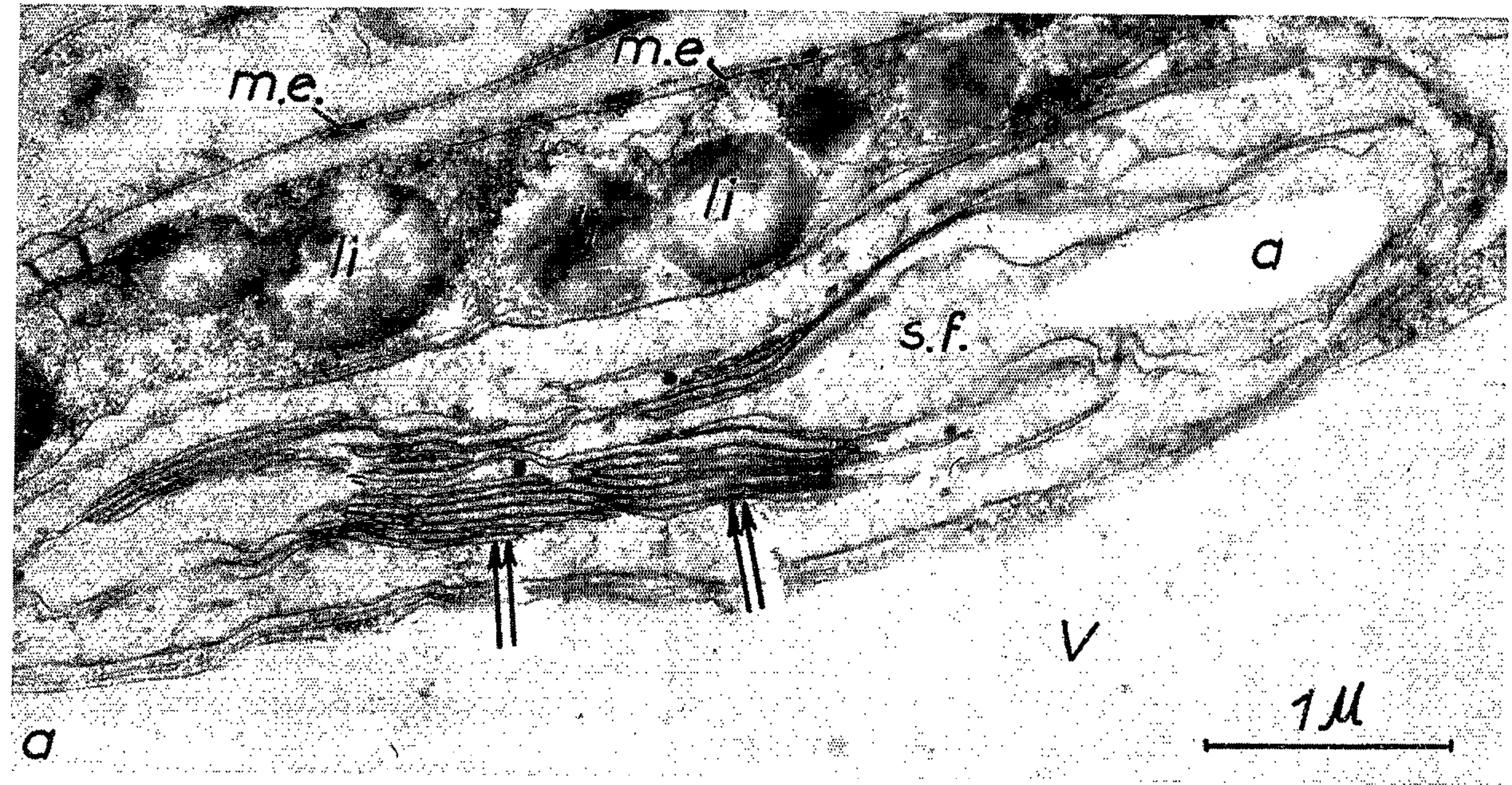

a
g
g.o.
0,5 μ
b

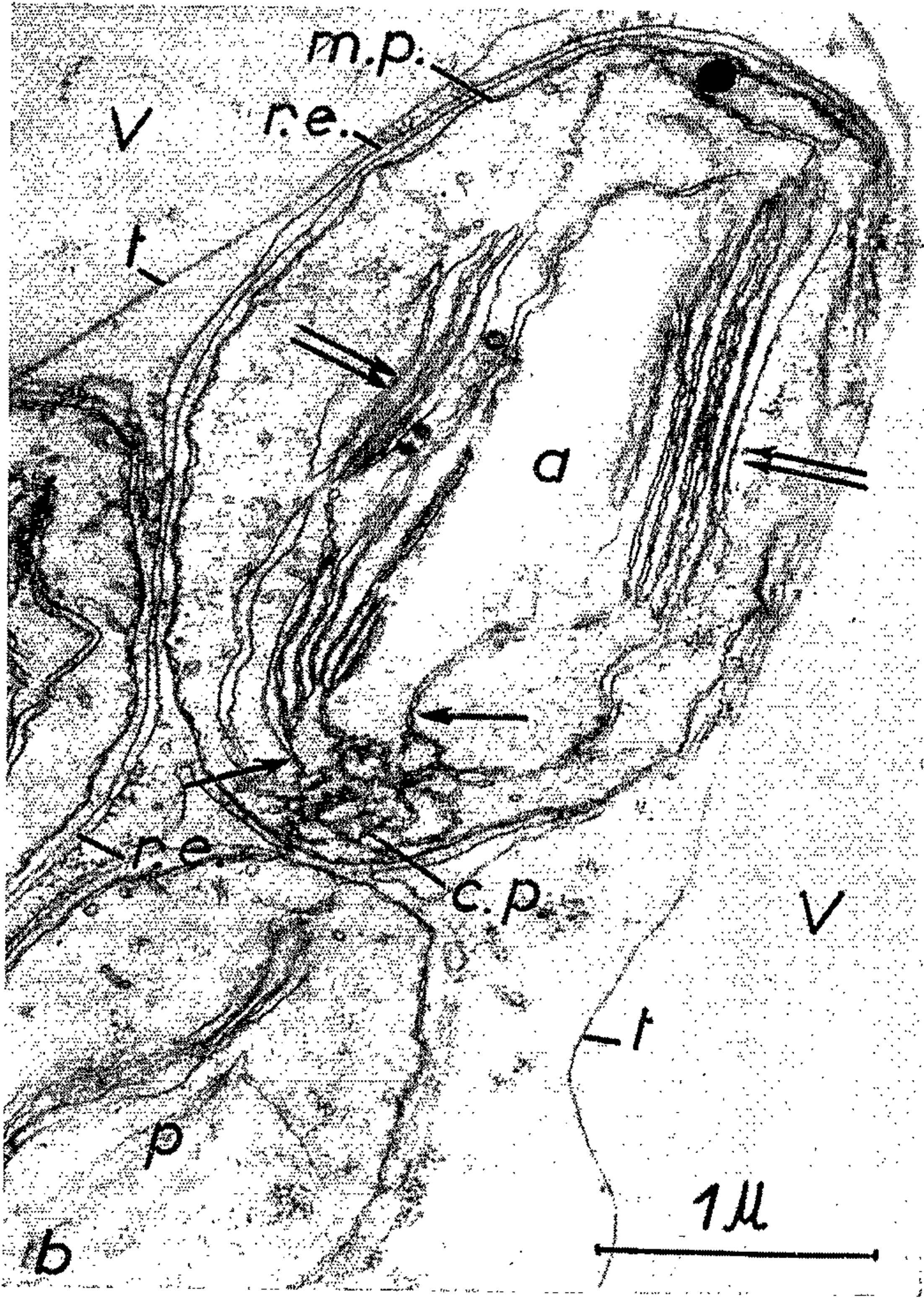

0,5 μ
c

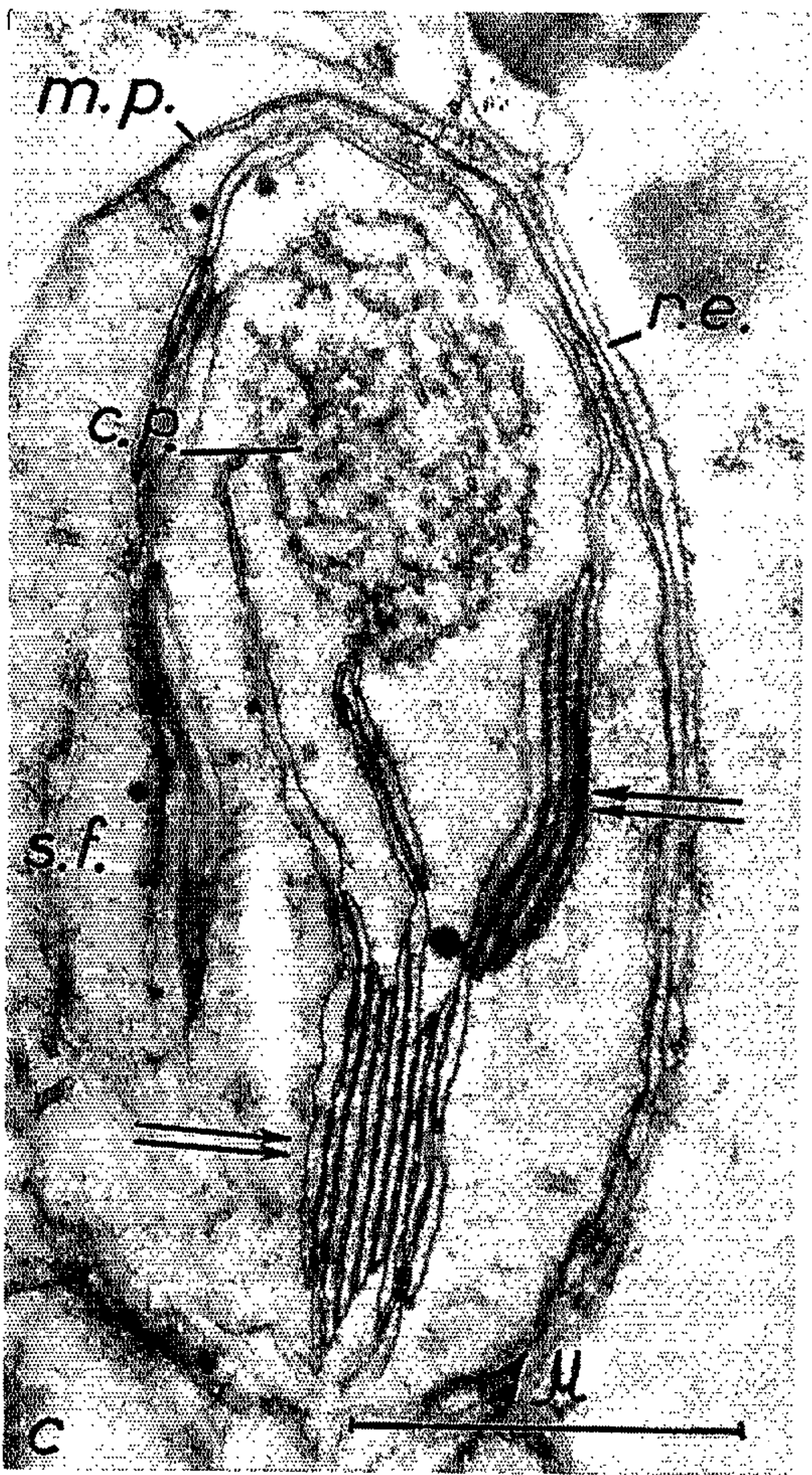
*

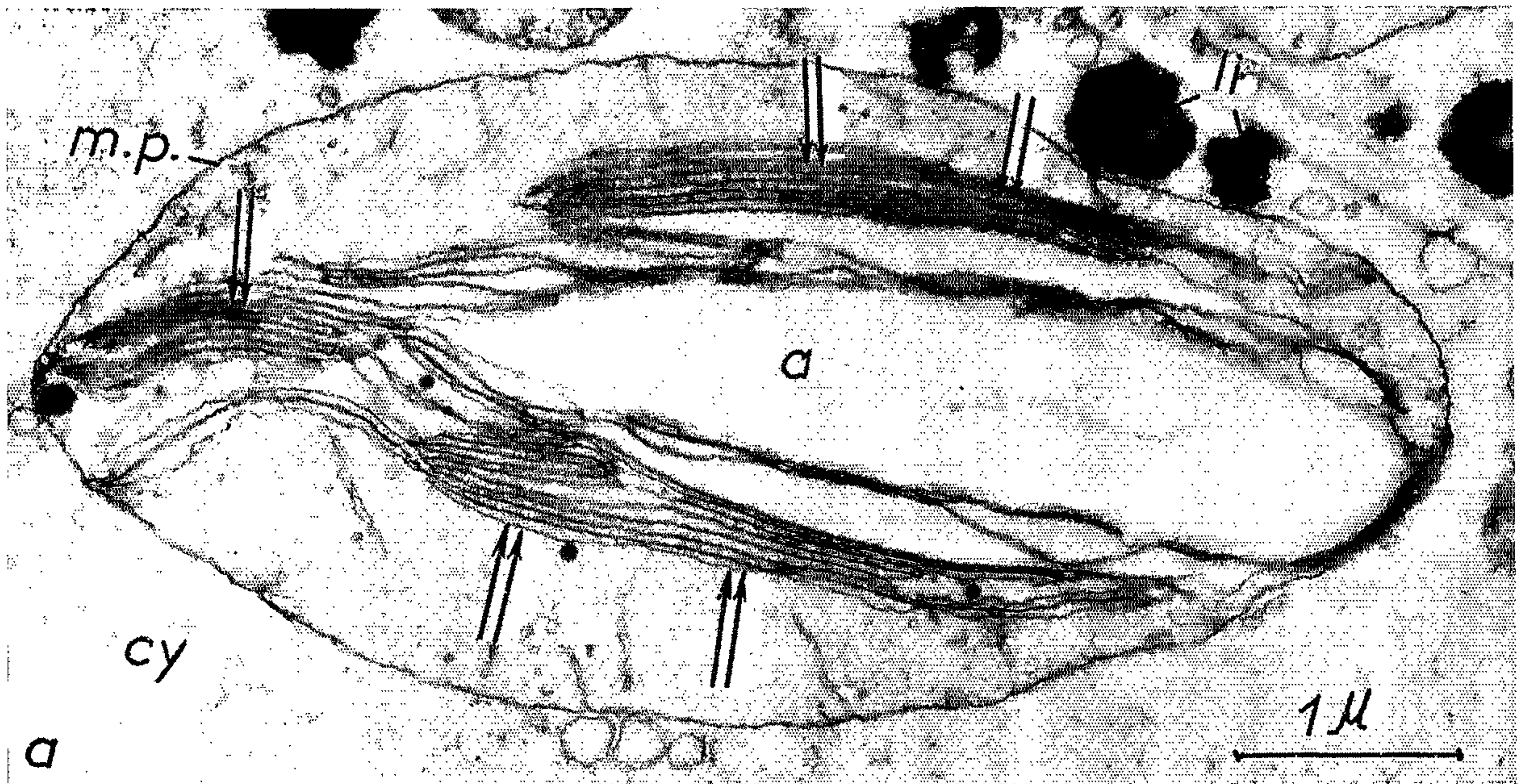

ch
ch
N
a
p
a
p
c
p
P.P.
1 µ
a


P.P.
go
mt
V
t
b
0,5 µ


m.e.
m.e.
li
li
a
s.f.
V
1μ
a


m.p.
V
r.e.
t
a
r.e.
c.p.
V
t
p
1μ
b


m.p.
r.e.
c.p.
s.f.
μ
c


m.p.
lr
a
cy
1μ
a

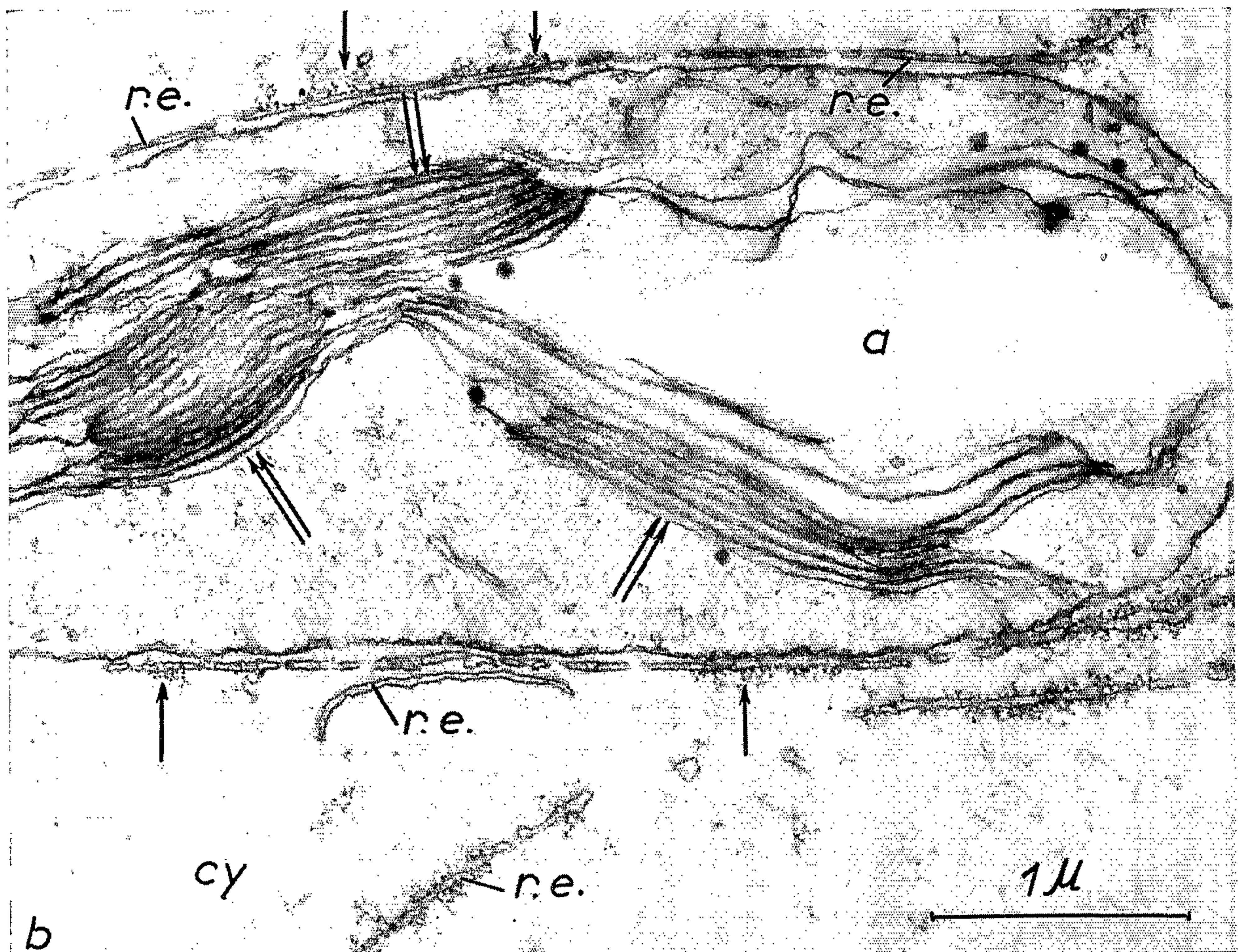

r.e.
r.e.
a
r.e.
cy
r.e.
1μ
b

Planche IV.

a. Section longitudinale d'un plaste de la zone marginale d'une jeune feuille. Les flèches désignent des empilements allongés de doubles lamelles (G × 30 000).

b. Succession de doubles lamelles dans un plaste de la zone marginale d'une jeune feuille. Les flèches doubles désignent des points où les doubles lamelles sont étroitement accolées, les flèches simples, les endroits où elles sont séparées par de la substance fondamentale (G × 57 000).

Planche V.

Chloroplastes en cours de différenciation dans des cellules prothalliennes. Les flèches doubles désignent des empilements de lamelles, les flèches simples de la figure *b*, les rapports entre corps prolamellaire (*c. p.*) et doubles lamelles (G × 23 000).

Planche VI.

Chloroplastes différenciés dans des cellules prothalliennes. Les flèches doubles désignent des empilements de lamelles, les flèches simples de la figure *b*, des ribosomes et des fibrilles appliqués contre le feuillet externe des portions de reticulum endoplasmique (*r. e.*) enveloppant le plaste (G × 33 000).

Dans les feuilles plus âgées, la différenciation des chloroplastes se poursuit. Tandis que le volume des inclusions amylacées diminue très sensiblement, le nombre des granums présents dans chaque plaste augmente, ainsi que celui des disques formant chaque granum. Finalement, les chloroplastes de cette partie de la feuille acquièrent une organisation granaire bien caractérisée, qui demeure stable jusqu'à la fin de l'été (*fig. a, pl.* III).

Dans la marge externe du limbe des très jeunes feuilles, les cellules sont peu chlorophylliennes, bien qu'elles soient exposées à la lumière. Tant que demeure cet état, l'organisation des chloroplastes est sensiblement différente de celle qu'on a observée dans les régions sous-jacentes des mêmes feuilles. En effet, dans chaque plaste on constate la présence de longues lamelles doubles, disposées parallèlement, qui, en certains endroits, sont étroitement appliquées les unes contre les autres (doubles flèches, *fig. b, pl.* IV), tandis qu'elles demeurent séparées par une fine couche de substance fondamentale dans le reste de leur tracé (flèches simples, *fig. b, pl.* IV). Cette disposition est associée à la présence d'enclaves amylacées comparables à celles qu'on a relevées chez les plastes situés dans les parties plus chlorophylliennes de ces feuilles (*fig. a, pl.* IV).

Lorsque les cellules de la zone marginale-apicale verdissent à leur tour, leur charge d'amidon régresse et une organisation granaire s'installe. Il ne nous a pas été possible d'établir avec précision comment les empilements de longues lamelles se résolvent en granums distincts, unis seulement les uns aux autres par quelques lamelles intergranaires.

2. *Les chloroplastes du prothalle femelle.* — L'élaboration de chlorophylle débute très tôt dans des prothalles encore coenocytiques (milieu de juin dans la région parisienne). Dans les prothalles cellulaires, la pigmentation, localisée dans les assises superficielles, s'accentue jusqu'à la fin de juillet et le début d'août.

Les chloroplastes prothalliens en cours de différenciation ou complètement différenciés se distinguent des plastes du parenchyme foliaire par un certain nombre de caractères assez remarquables.

Tout d'abord, les doubles lamelles forment, en se superposant, des empilements plus allongés que les granums observés dans les feuilles (*fig. a, b* et *c, pl.* V). Ils peuvent atteindre 3 à 4 μ de long dans les cellules prothaliennes observées à la fin de juillet (*fig. a, pl.* VI). De plus, il apparaît très tôt, en un point voisin de la membrane de chaque plaste, un corps prolamellaire, ou centre plastidal, formé par un peloton de tubules enchevêtrés et anastomosés (*c. p., fig. b* et *c, pl.* V). Le corps prolamellaire ainsi formé, se maintient ensuite dans les chloroplastes différenciés. Enfin la membrane plastidale est souvent doublée extérieurement par une enveloppe continue, ou presque continue, de réticulum endoplasmique (*r. e., fig. b* et *c, pl.* V; *fig. b, pl.* VI). Le feuillet de cette enveloppe qui fait face au plaste est lisse, tandis que l'autre, tourné vers le cytoplasme, supporte de place en place de fines fibrilles et des ribosomes (flèches simples, *fig. b, pl.* VI). Une disposition et une organisation semblables du réticulum endoplasmique autour des plastes ont déjà été observées par F. Wooding et D. Northcote ([3]) dans les cellules-compagnes du phloème de l'*Acer pseudoplatanus*.

Conclusions. — 1. Les chloroplastes du parenchyme foliaire du *Ginkgo biloba* ont une organisation granaire typique, comparable à celle qu'on observe chez les Phanérogames *sensu stricto*.

2. L'accumulation d'amidon dans les chloroplastes incomplètement différenciés du parenchyme foliaire ne semble pas relever d'une amylogenèse consécutive à l'assimilation chlorophyllienne. Le développement incomplet de l'appareil photosynthétisant d'une part, l'abondance de l'amidon stocké d'autre part, suggèrent plutôt qu'il s'agit d'une mise en réserve temporaire de métabolites apportés massivement dans les jeunes feuilles par le flux de sève élaborée lors du débourrage des bourgeons.

3. Les empilements de lamelles, non assimilables à des granums, qu'on observe dans les cellules prothalliennes vivant à l'obscurité et dans les cellules marginales des jeunes feuilles exposées à la lumière, sont sans doute en rapport, dans les deux cas mais pour des causes différentes, avec une élaboration insuffisante de pigments chlorophylliens. Pour les cellules du prothalle cette interprétation est confirmée par l'observation de corps prolamellaires à l'intérieur des chloroplastes.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) Cl. Berkaloff, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3235.

(2) P. Sitte, *Protoplasma*, 2, 1963, p. 197-201.

(3) F. Wooding et D. Northcote, *J. Cell. Biol.*, 24, 1965, p. 117-125.

(*Laboratoire de Botanique, Service de Microscopie électronique, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

MORPHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Analyse de l'induction de la forme modifiée chez l'*Ustilago cynodontis. Note (*) de Mme **Simone Chevalier**, transmise par M. Louis Emberger.

Nous avons précédemment mis en évidence, chez l'*Ustilago cynodontis* l'existence de deux formes — dont l'une, la forme modifiée, est contagieuse pour la forme initiale. L'analyse des phénomènes d'induction de la modification fait apparaître une phase quantitative, fonction du temps de confrontation et de la distance de la source d' « infection ». D'autre part, l'âge des filaments du thalle de type initial ne semble pas intervenir de manière déterminante dans leur capacité de se modifier.

Nous avons déjà mis en évidence ([1]), chez l'*Ustilago cynodontis*, l'existence d'une forme modifiée (*Tel*) constituée d'éléments levuriformes (*El*) contagieuse pour la forme initiale (*Tf*) à mycélium filamenteux (*F*). Nous avons établi que l'inducteur progresse au travers du milieu de culture.

Le but de la présente Note est de fournir les premiers éléments concernant l'analyse de ces modifications induites, pour une des souches isolées (4001). Les cultures sont réalisées sur milieu standard ([2]).

Le protocole expérimental que nous avons adopté est le suivant :

A l'intérieur de thalles à mycélium filamenteux (*Tf*) soumis à l'influence de la forme modifiée à éléments levuriformes (*Tel*) on prélève, au micromanipulateur, en divers points plus ou moins éloignés de la zone d'induction, des éléments filamenteux (*F*) ou « levuriformes » (*El*) et l'on ensemence ceux-ci sur un milieu neuf. La même opération est réalisée après des temps de confrontation différents.

De tels prélèvements ont été pratiqués :

a. autour d'une zone modifiée à éléments levuriformes apparue spontanément dans un thalle initial filamenteux (*Tf*) (*fig. a*);

b. soit en divers points d'une culture issue d'un thalle initial filamenteux (*Tf*) et confrontée à distance, dans la même boîte de Pétri, sur milieu gélosé, avec quatre thalles modifiés à éléments levuriformes (*Tel*) (*fig. b*).

Lorsqu'on observe le devenir des éléments prélevés, on s'aperçoit qu'ils donnent naissance à des thalles de types divers. L'ensemble des résultats est consigné dans les tableaux ci-après, correspondant aux conditions expérimentales *a* et *b*.

On constate que tous les filaments typiques ont donné naissance à des thalles du type initial (*Tf*); l'apparition tardive, dans un seul cas, de la modification peut, selon toute vraisemblance, être interprétée comme spontanée et non induite.

En ce qui concerne les éléments levuriformes (*El*), les résultats sont plus complexes : certains donnent d'emblée des thalles du type modifié (*Tel*) et qui le restent, pendant la durée de l'expérience (60 jours); d'autres

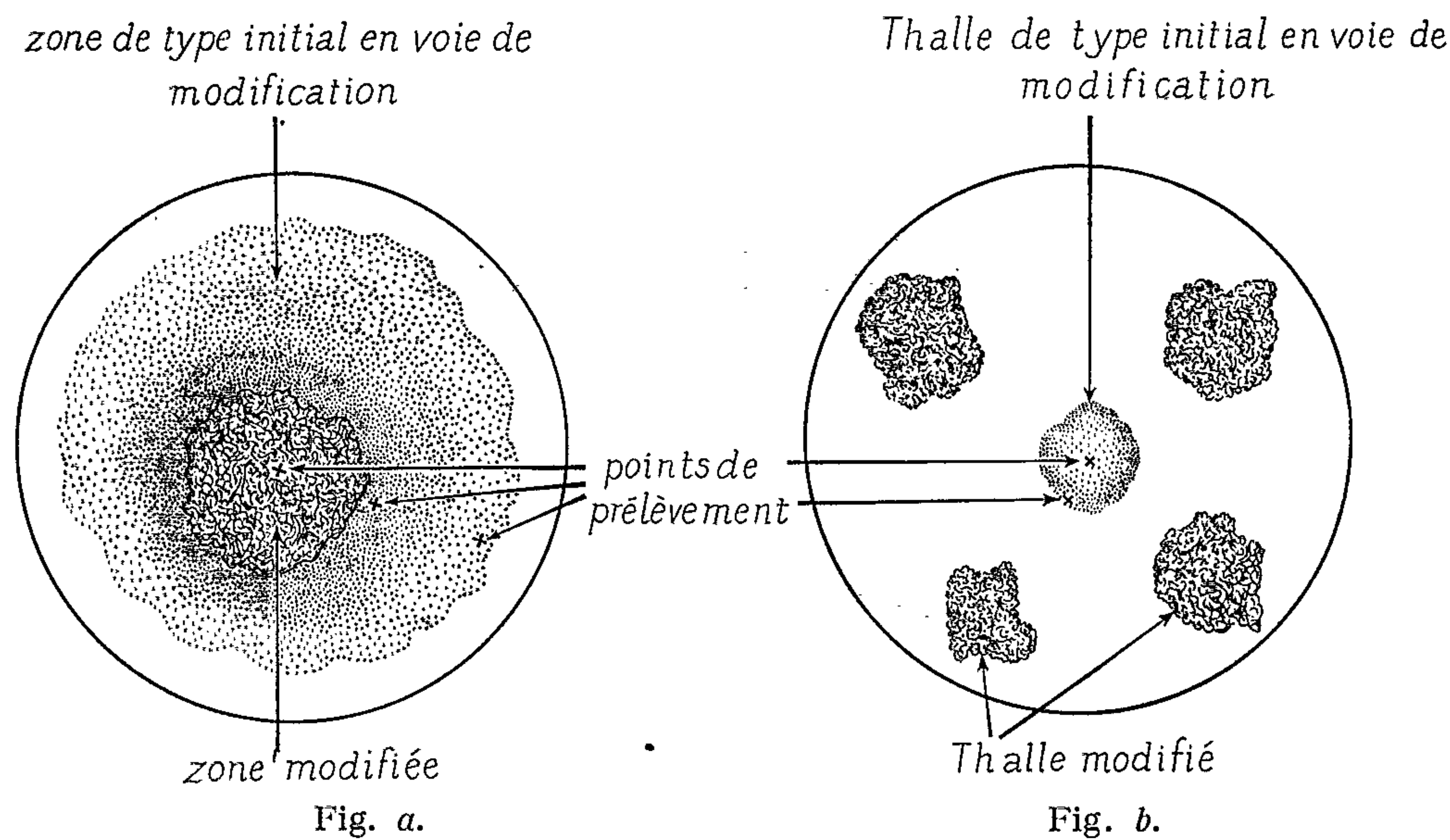


Fig. *a*. Fig. *b*.

Conditions expérimentales a (fig. a) :
Développement d'éléments isolés à partir de thalles présentant spontanément la modification.

Points de prélèvements.	Nature des éléments prélevés. Éléments levuriformes : *El*.	*El* → a.	*El* → b.	*El* → c.	Hyphes filamenteuses : *F*.	*F* → c.	*F* → b.
1. Zone d'apparition de la modification	26 *El* isolés	26	0	0	*F* abs. de cette zone	–	–
2. Zone voisine de la modification.	61 »	3 (5 %)	37 (60 %)	21	17 *F* isolés	17	0
3. Zone plus éloignée	87 »	0	19 (22 %)	68	11 »	11	0

Conditions expérimentales b (fig. b) :
Développement d'éléments isolés à partir de thalles du type initial soumis à l'influence plus ou moins prolongée des substances diffusées par des thalles du type modifié.

Temps d'action des substances.		Nature des éléments prélevés. Éléments levuriformes : *El*.	*El* → a.	*El* → b.	*El* → c.	Hyphes filamenteuses : *F*.	*F* → c.	*F* → b.
1er test (après 3 mois)	1. Périphérie	26 *El* isolés	6 (23 %)	18	2	20 *F* isolés	20	0
	2. Centre	28 »	0	0	28	28 »	28	0
2e test (après 6 mois)	1. Périphérie	22 »	12 (54 %)	15	0	15 »	14	1
	2. Centre	59 »	0	3	19	22 »	22	0
3e test (après 9 mois)	1. Périphérie	59 »	42 (71 %)	17	0	12 «	12	0
	2. Centre	71 »	20	45	8	33 »	33	0

a. Directement la forme modifiée (*Tel*).
b. Thalle du type initial (*Tf*) présentant la modification avant 60 jours.
c. Thalle restant du type initial (*Tf*) pendant la durée de l'expérience.

enfin, sont à l'origine de thalles ayant, au début, le phénotype du type initial (*Tf*), mais où la modification apparaît, avec une rapidité et une fréquence plus ou moins grandes.

D'une manière générale, on remarque que l'aptitude à la modification de ces thalles issus d'éléments levuriformes (*El*) augmente en fonction de deux facteurs :

1° La proximité plus ou moins grande de la zone d' « infection » : ainsi par exemple, dans l'expérience *a*, parmi les éléments levuriformes (*El*) prélevés à proximité de la zone modifiée, 5 % donnent d'emblée des thalles modifiés (*Tel*) et 60 %, des thalles chez lesquels la modification apparaît avant 60 jours. Par contre, parmi ceux provenant d'une zone plus éloignée, aucun ne donne d'emblée un thalle modifié (*Tel*) et la modification apparaît seulement chez 22 % des thalles au cours des 60 jours de l'expérience.

De la même façon, dans l'expérience *b* (1er test), 23 % des éléments levuriformes (*El*) prélevés à la périphérie, c'est-à-dire à proximité des foyers d' « infection », donnent directement la forme modifiée, tandis que ce pourcentage tombe à 0 pour les éléments prélevés au centre du thalle, au même moment.

2° La durée de la confrontation. Par exemple, dans l'expérience *b*, après 3 mois d'interaction, 23 % des éléments prélevés à la périphérie donnent d'emblée des thalles modifiés (*Tel*); cette proportion monte à 54 % après 6 mois et à 71 % après 9 mois.

L'analyse des résultats fait apparaître au cours de l'induction de la modification une phase quantitative fonction du temps de confrontation et de la distance de la source d' « infection ».

En outre, l'âge des filaments ne semble pas intervenir d'une manière déterminante dans leur capacité de se modifier, puisque la zone d'intensité maximale de la transformation peut aussi bien correspondre à la zone de croissance active du thalle (expérience *b*) que se trouver dans la zone âgée (expérience *a*).

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) R. NOZERAN et S. CHEVALIER, *Mise en évidence d'une modification stable et contagieuse dans les thalles de l'*Ustilago cynodontis *cultivés* in vitro, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5339.

(2) Gélose, 20 g/l; glucose, 80 g/l; maltea, 40 g/l; peptone, 10 g/l.

Ce travail a bénéficié de l'aide du Fonds de Développement de la Recherche Scientifique et Technique.

(*Laboratoire de Botanique approfondie, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

MORPHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Croissance rythmique chez les* Cephalotaxus; *l'influence du milieu extérieur sur ce phénomène.* Note (*) de MM. **René Nozeran** et **Jean-Louis Bompar**, transmise par M. Louis Emberger.

Mise en évidence, chez les *Cephalotaxus*, d'une croissance polycyclique dont le déterminisme interne est sans rapport direct avec les variations saisonnières et les facteurs trophiques, et d'un comportement autonome, sous certains rapports, des bourgeons végétatifs de ces Gymnospermes. On peut, en particulier, rapprocher ce type de croissance rythmique de celui analysé chez certains Champignons.

Les remarques que nous communiquons ont trait aux modalités de croissance des divers types de rameaux de ces espèces en liaison avec des conditions de culture variées.

Lauret et Bompar en 1960 [1] ont déjà signalé un certain nombre de traits morphologiques et anatomiques qui distinguent *Cephalotaxus drupacea* Sieb. et Zucc. [2] de *C. fastigiata* Carrière.

Une particularité intéressante des rameaux de *C. fastigiata*, poussant sous le climat de Montpellier, est qu'ils présentent presque tous une croissance annuelle multinodale. Sur chacune des pousses d'un an, on trouve, en effet, deux zones de grandes feuilles chlorophylliennes limitées par des feuilles petites, scarieuses, les dernières formées enveloppant l'apex latent pendant la période de repos.

Il n'en est pas de même chez *C. drupacea*, où les pousses multinodales sont l'exception, encore que certains individus présentent ce caractère moins rarement que d'autres.

Un des premiers buts de notre étude est de tenter d'apprécier le rôle du milieu extérieur dans la réalisation de ce mode de croissance.

Nous avons placé, pour cela, des boutures de rameaux plagiotropes d'un *Cephalotaxus drupacea* dans une serre tropicalisée. Dans tous les cas, nous avons observé une croissance multinodale se continuant sans interruption (*fig.* 1). Plantées en septembre 1963, les boutures présentaient jusqu'à quatre cycles morphogénétiques en septembre 1964, alors que, pour la même période, dans le Jardin des Plantes de Montpellier, les rameaux plagiotropes du même arbre n'en ont présenté qu'un, sauf rares exceptions.

Nous avons également cultivé *in vitro*, en condition aseptique, sur milieu gélosé simple [3], dans une pièce climatisée à 21°C (± 2), des rameaux des divers types, orthotropes et plagiotropes, prélevés sur *C. drupacea* et *C. fastigiata*. Tous présentent une croissance multinodale, bien qu'ils soient beaucoup plus grêles que dans la nature et que toutes leurs feuilles soient de taille beaucoup plus réduite.

De ces expériences, on peut déduire une première conclusion : la croissance multinodale n'est pas sous la dépendance de variations rythmiques des conditions écologiques; son déterminisme est interne. Elle n'est pas en relation directe avec la vigueur plus ou moins grande des rameaux, ainsi que le confirment en particulier les cultures *in vitro*.



Fig. 1. — Rameau plagiotrope de *Cephalotaxus drupacea* qui, bouturé en serre tropicalisée, présente, au cours de la même année, une croissance polycyclique se traduisant par quatre cycles morphogénétiques.

Mais d'autres enseignements peuvent être tirés de l'observation et de l'analyse des faits. On observe, tant sur les arbres dans la nature que sur les boutures, une hétérogénéité dans le comportement des divers rameaux d'un même individu. Par exemple, dans les conditions naturelles, quelques rameaux plagiotropes d'un même individu de *C. drupacea*, répartis d'une manière quelconque, présentent une croissance multinodale, alors qu'elle est uninodale pour tous les autres.

De même, chez *C. fastigiata*, on constate sur des rameaux de nature et de vigueur identiques des différences très notables dans la manifestation de la croissance multinodale (*fig.* 2).

Tout se passe comme si le comportement de chaque rameau avait une large autonomie. Ceci est confirmé par des greffes réciproques de *C. fastigiata*, très souvent binodal, et *C. drupacea*, normalement uninodal : aucune modification apparente n'intervient dans le rythme normal de croissance des rameaux du greffon et du porte-greffe.

Le milieu extérieur joue cependant un rôle dans le déroulement des phénomènes. Dans les conditions naturelles, il doit intervenir en déterminant l'arrêt de croissance. Tous les rameaux ne sont pas arrivés au même stade au moment de cet arrêt, d'où leur différence de structure. Pour

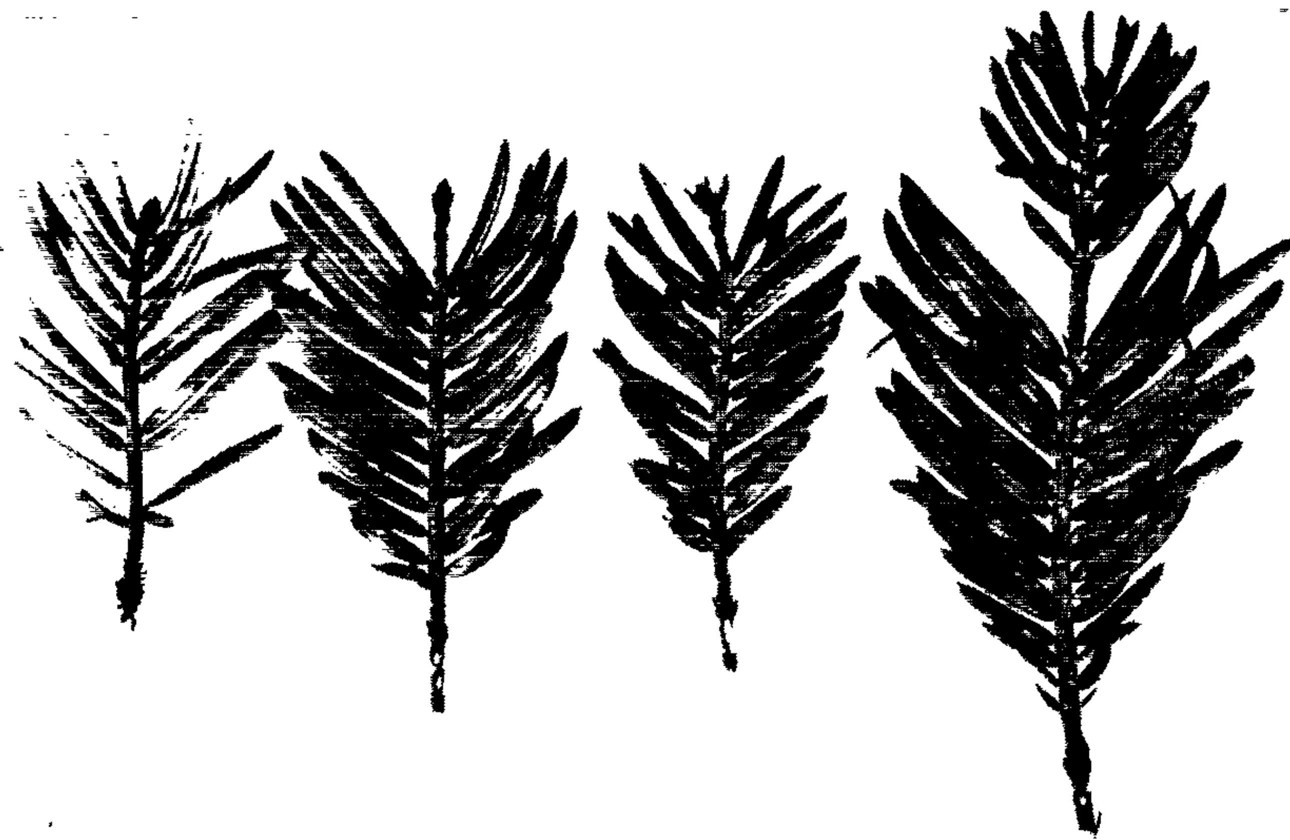


Fig. 2. — Quelques types morphologiques présentés par des rameaux plagiotropes de *C. fastigiata*. Le rameau de gauche est uninodal, les autres rameaux montrent diverses manifestations de la croissance polycyclique.

certains taxa (*C. drupacea*), il y a coïncidence, en général, avec la fin d'un cycle; pour d'autres (*C. fastigiata*), c'est, le plus souvent, avec un stade plus ou moins avancé du deuxième.

Bien que l'ensemble des constatations faites permette de donner une idée du rôle respectif des facteurs externes et internes dans les phénomènes de croissance multinodale, il n'en reste pas moins que le déterminisme intime de la périodicité n'est pas éclairci. Vraisemblablement, le comportement du méristème terminal est en cause. L'analyse quantitative de la croissance des rameaux permet de le supposer. La courbe d'élongation d'un rameau uninodal est une sigmoïde typique. Celle d'un rameau binodal souligne, au niveau de la fin du premier cycle morphogénétique, c'est-à-dire lors de la production des feuilles en écailles, un ralentissement notable de la vitesse d'élongation. Le phénomène doit être encore plus net au niveau du méristème terminal proprement dit, car la vitesse d'élongation globale reflète, outre l'activité de celui-ci,

tous les phénomènes de croissance et de multiplication cellulaire qui interviennent dans l'ensemble des tissus du rameau.

Des phénomènes du type de ceux décrits chez les *Cephalotaxus* ne sont pas l'apanage de ce genre. Déjà en 1936, Prat (4) signalait l'existence de pousses multinodales chez les Pins. Sous des climats très divers d'Europe et d'Amérique du Nord, *P. banksiana* en présente régulièrement; on en trouve beaucoup moins régulièrement chez d'autres Pins (*P. contorta, P. rigida, P. halepensis*). Une partie des conclusions auxquelles cet auteur aboutit, sur la base d'observations dans les conditions naturelles, coïncide avec les nôtres.

De même, Bünning (5) a attiré l'attention sur des rythmes endogènes chez des plantes supérieures, par exemple en étudiant le comportement d'espèces, telles que *Fagus silvatica*, lorsqu'elles sont cultivées sous les tropiques (Java).

Les pousses dites « de la Saint-Jean », qu'on observe chez diverses espèces d'arbres des régions tempérées, sont peut-être aussi une expression du même phénomène.

Également, la structure de certaines Angiospermes en « étages » des régions tropicales répond sans doute à un déterminisme comparable.

Mais plus spécialement, il nous paraît intéressant de souligner le parallélisme remarquable entre nos observations et celles faites par Chevaugeon (6) sur les thalles zonés de certains Champignons (*Ascobolus immersus, Podospora anserina, Pestalozzia annulata*). Comme pour les *Cephalotaxus*, Chevaugeon, à la suite de nombreuses expériences précises, a été amené à conclure à l'existence, chez ces champignons, d'un rythme à déterminisme interne non modelable sur un rythme extérieur. Il est frappant de remarquer combien les phénomènes qu'il décrit sont superposables avec ceux que nous observons chez les *Cephalotaxus*.

Cette constatation souligne l'intérêt qu'il y a d'aborder l'étude des phénomènes biologiques avec des végétaux appartenant aux divers embranchements.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) E. LAURET et J. L. BOMPAR, *Naturalia Monspeliensia*, série Botanique, 12, 1960, p. 27-35.

(2) Nous réunissons, sous cette dénomination, un ensemble polymorphe d'individus que certains auteurs ont séparé en espèces, sous-espèces ou variétés différentes [*C. drupacea* S. et Z., *C. drupacea* var. *pedunculata* Miquel, C. *pedunculata* S. et Z., *C. drupacea* var. *Harringtonia* (Forb.) Miquel, etc.].

(3) Knop 1/2 + solution d'oligoéléments de Berthelot + glucose 3 % + gélose 1,2 %.

(4) H. PRAT, *Livre jubilaire dédié au Professeur L. Daniel*, Rennes, 1936.

(5) E. BÜNNING, *Entwicklungs- und Bewegunsphysiologie der Pflanze*, Springer-Verlag, 1948.

(6) J. CHEVAUGEON, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1381 et 1841.

(*Laboratoire de Botanique approfondie, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Contribution à l'étude des acides organiques non volatils de* Suæda macrocarpa *Moq. Leur évolution dans les différents organes de la plante au cours du cycle annuel.* Note (*) de M. MARCEL BRIENS et Mlle MARIE GOAS, transmise par M. Roger Gautheret.

Dans chaque organe de *Suæda macrocarpa* Moq., l'anion oxalique est toujours prédominant. Au cours du cycle évolutif, les feuilles, au début de la ramification, présentent les teneurs les plus élevées en acides organiques. Dès la floraison, elles s'appauvrissent au bénéfice des fleurs puis des fruits. Et, en définitive, ce sont les fruits et plus particulièrement les graines qui sont les plus riches.

Dans une Note précédente (1), nous avons montré que, durant les premiers stades de développement de *Suæda macrocarpa* Moq., les anions minéraux sont beaucoup plus abondants que les anions organiques. Parmi ceux-ci, l'anion oxalique est dominant. Nous nous sommes proposés d'étudier les variations des acides organiques pendant l'évolution ultérieure de la plante, et ceci pour chaque organe. Dans ce but, nous avons retenu cinq stades :

— *Stade I : Début de la ramification.* — La plante mesure 15 cm environ; on peut séparer les bourgeons, les feuilles caulinaires et les tiges.

— *Stade II : Plein développement végétatif.* — La taille atteint 50 cm; en plus des organes précités, les feuilles raméales sont analysées.

— *Stade III : Floraison.* — Les fleurs peuvent être isolées.

— *Stade IV : Début de la fructification.* — Les organes végétatifs et les fruits verts sont récoltés séparément.

— *Stade V : Fin de la fructification.* — A côté des fruits mûrs, seules les feuilles raméales subsistent sur la plante.

L'extraction est faite suivant la méthode de Roux et Lesaint (2) qui permet de doser les anions sous forme d'acides libres (1).

Résultats. — L'acidité organique est faible; elle représente au plus 27 % de l'acidité totale et ceci dans les feuilles de la plante au stade II. Dans tous les échantillons, on peut caractériser les acides fumarique, succinique, malonique, oxalique, malique, citrique, quinique et shikimique. Le tableau I réunit les données concernant les teneurs en acides des différents organes aux cinq stades étudiés.

Le pourcentage en acide oxalique est toujours le plus important. Dans les organes végétatifs cet acide représente de 70 à 80 % de l'acidité carboxylique durant les premiers stades, et même 90 % au moment de la reproduction. Les cristaux d'oxalate de calcium sont rares; la majeure partie de l'anion est sans doute associée à des ions sodium. De ce fait, il peut jouer un rôle dans l'équilibre anions-cations de la plante, comme l'a suggéré Osmond pour *Atriplex vesicaria* Heward (3).

La répartition de l'acidité non oxalique entre les autres acides organiques se fait différemment suivant les organes considérés.

TABLEAU I.

Acides organiques des différents organes de Suæda macrocarpa *Moq. au cours du cycle évolutif.*

(en milliéquivalents pour 100 g de matière sèche).

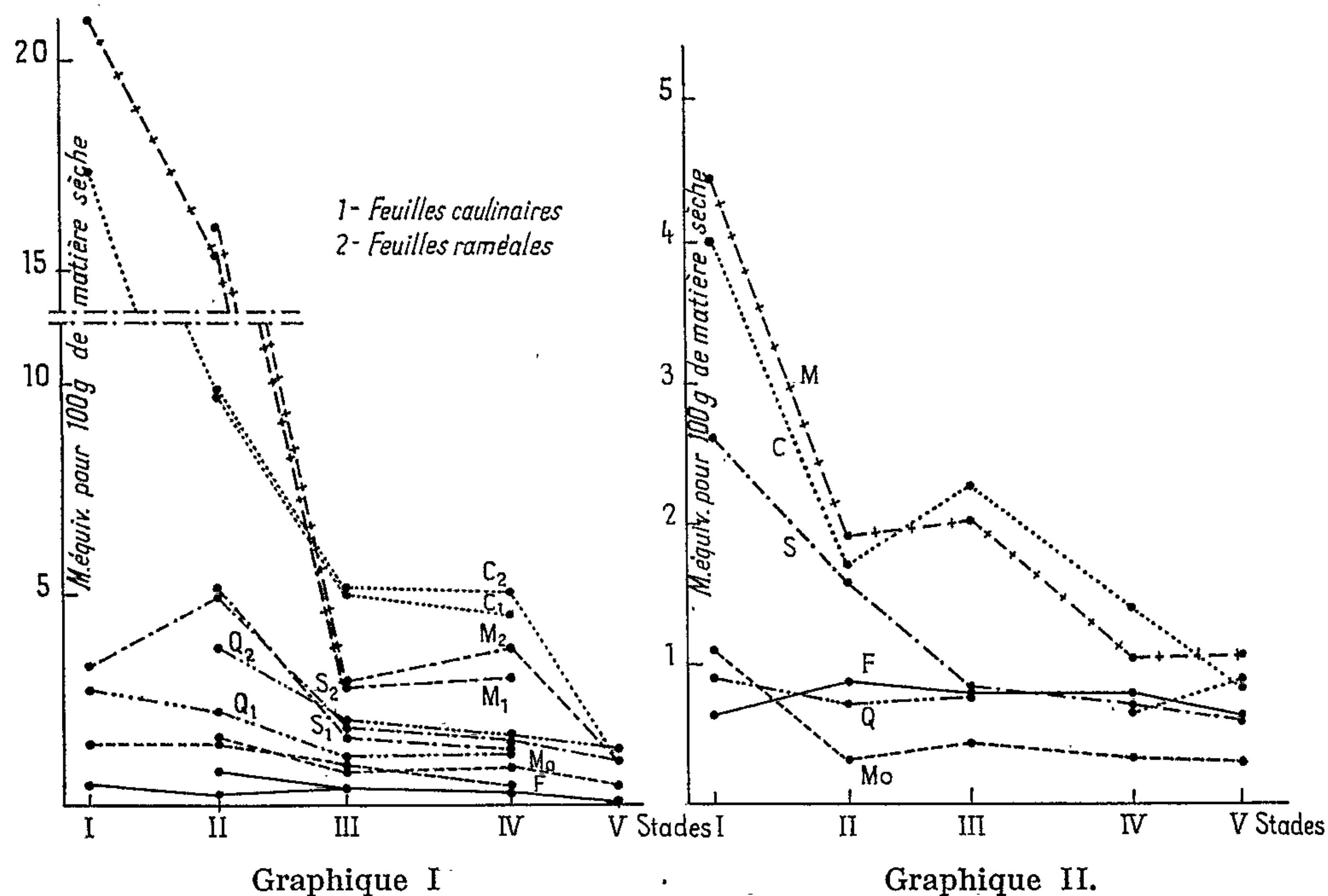
		Stades. I.	II.	III.	IV.	V.
Bourgeons	Acide fumarique.....	1,25	0,87	0,61	–	–
	» succinique....	1,97	2,58	1,50	–	–
	» malonique....	1,05	1,76	0,99	–	–
	» oxalique......	76,73	73,18	27,79	–	–
	» malique.......	5,27	5,85	2,22	–	–
	» citrique.......	8,91	10,52	2,80	–	–
	» quin. + shik...	1,24	2,60	1,92	–	–
Feuilles caulinaires.	Acide fumarique.....	0,61	0,30	0,37	0,29	–
	» succinique....	3,82	5,04	1,44	1,37	–
	» malonique....	1,51	1,56	0,84	0,23	–
	» oxalique......	146,50	152,88	75,74	92,25	–
	» malique.......	20,72	15,24	2,80	2,97	–
	» citrique.......	16,85	9,84	5,00	4,44	–
	» quin. + shik...	2,87	2,23	1,16	2,03	–
Feuilles raméales.	Acide fumarique.....	–	0,74	0,46	0,24	Traces
	» succinique....	–	4,96	1,85	1,61	1,21
	» malonique....	–	1,66	0,73	0,81	0,48
	» oxalique......	–	149,26	59,74	94,41	48,15
	» malique.......	–	16,12	2,84	3,71	1,16
	» citrique.......	–	9,89	5,04	5,12	1,06
	» quin. + shik...	–	3,71	2,06	1,57	1,51
Tiges.	Acide fumarique.....	0,65	0,87	0,79	0,79	0,64
	» succinique....	2,62	1,56	0,77	0,69	0,63
	» malonique....	1,10	0,30	0,44	0,33	0,36
	» oxalique......	41,12	51,50	31,75	33,24	37,85
	» malique.......	4,44	1,91	2,04	1,02	1,04
	» citrique.......	3,99	1,71	2,87	1,38	0,85
	» quin. + shik...	0,72	0,69	0,76	0,65	0,90
Fleurs puis fruits.	Acide fumarique.....	–	–	1,09	0,42	Traces
	» succinique....	–	–	1,74	1,84	1,26
	» malonique....	–	–	1,33	0,64	0,64
	» oxalique......	–	–	30,07	18,16	21,98
	» malique.......	–	–	2,14	2,22	1,12
	» citrique.......	–	–	2,53	2,65	1,36
	» quin. + shik...	–	–	2,53	2,01	1,14

Dans les feuilles, elle se distribue pendant les stades végétatifs (I et II) suivant une échelle assez large, depuis l'acide fumarique en très petite quantité jusqu'à l'acide malique beaucoup plus abondant, en passant graduellement par les acides malonique, quinique, succinique et citrique. Dans les tiges, aux mêmes stades, les teneurs des divers acides sont au contraire relativement voisines. Les différences entre les organes végétatifs s'atténuent au cours du développement de la plante dès la floraison.

Dans les organes reproducteurs, il est possible de distinguer deux lots d'acides : d'une part les acides succinique, malique, citrique et quinique dont les pourcentages sont relativement élevés et voisins, d'autre part, les acides fumarique et malonique plus faiblement représentés.

L'examen des données obtenues pour chaque organe étudié permet les considérations suivantes.

Dans les feuilles, caulinaires et raméales, la teneur en acide oxalique, très forte, 150 méquiv environ, pendant les stades végétatifs (I et II), baisse de plus de 50 % à la formation des fleurs (III). Elle augmente



Graphique I. Graphique II.

C, acide citrique; F, acide fumarique; M, acide malique; Mo, acide malonique; Q, acide quinique; S, acide succinique.

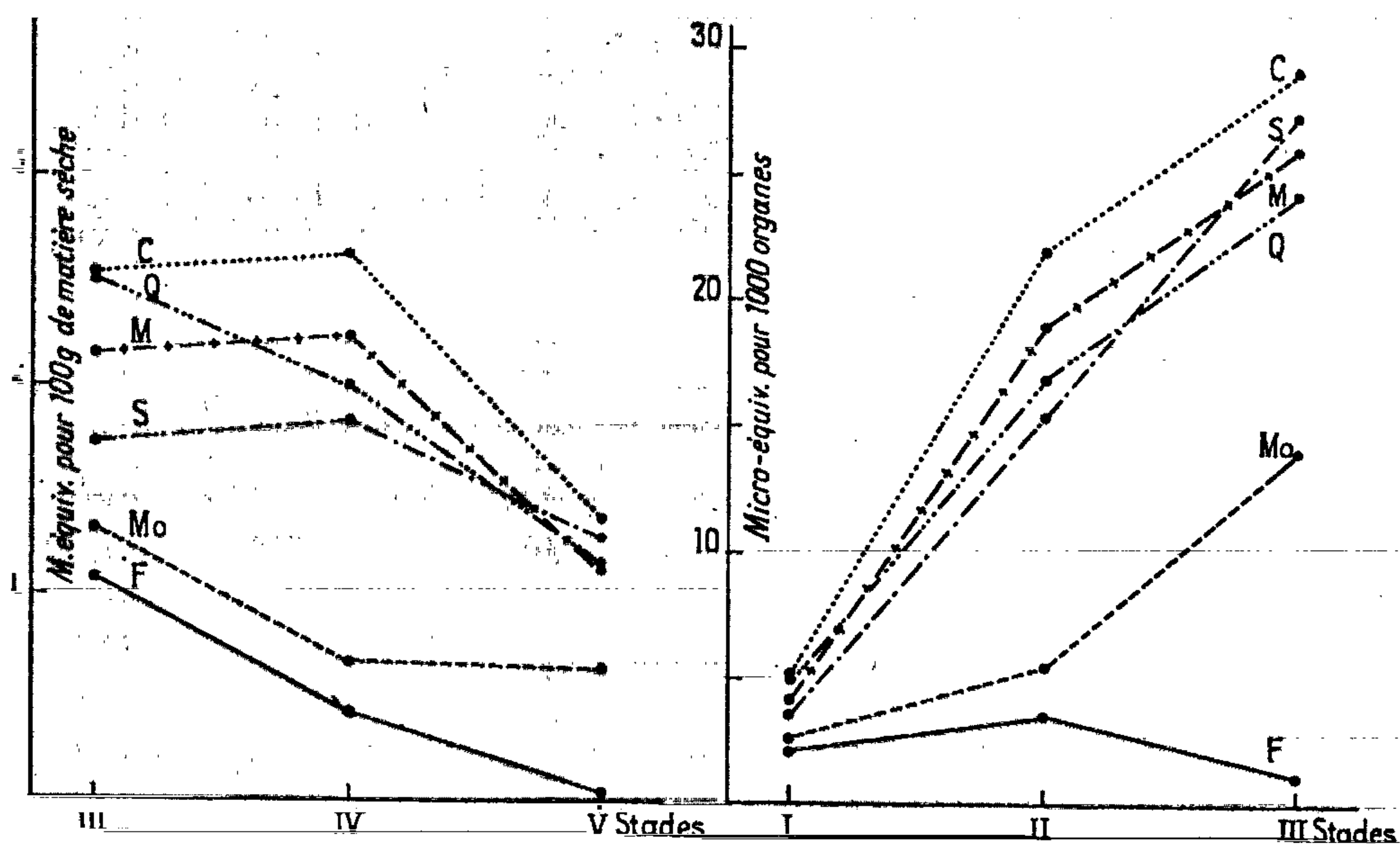
légèrement au stade suivant, et diminue de nouveau en fin de fructification. Les autres acides marquent une évolution un peu différente (*graph. I*). Les teneurs baissent jusqu'à la floraison, se stabilisent pendant la formation des fruits, puis deviennent minimes en fin de végétation; l'acide fumarique disparaît à peu près totalement.

Les résultats rapportés à 100 organes montrent encore un appauvrissement des feuilles en acides organiques dès l'apparition des fleurs.

Dans les tiges, les changements ne sont notables qu'entre les stades I et II. Les acides citrique, malique, succinique, sont réduits au moins de moitié (*graph.* II). Ceci peut s'expliquer par l'augmentation du poids sec de l'organe qui passe de 13 à 20 % de la matière fraîche. Pendant la période

qui s'étend de la pleine végétation jusqu'au début de la sénescence, seuls les acides citrique et malique continuent à décroître.

Dans la fleur, au cours de son évolution en fruit, les teneurs en acides citrique, malique et succinique restent sensiblement constantes; par contre, celles des acides fumarique, malonique et quinique diminuent de façon notable. Pendant la maturation du fruit, on observe une baisse générale, et l'acide fumarique n'est même plus décelable dans le fruit mûr (*graph.* III).



Graphique III Graphique IV.

C, acide citrique; F, acide fumarique; M, acide malique; Mo, acide malonique; Q, acide quinique; S, acide succinique.

Dans ce cas, les résultats exprimés par rapport à 1000 organes (*graph.* IV) mettent en évidence une accumulation progressive de la plupart des anions organiques dans la fleur puis dans le fruit. Et à la fin du cycle annuel, comme le périanthe est desséché, ce sont les graines qui renferment le plus d'acides carboxyliques.

(*) Séance du 17 mai 1965.

(¹) M. Briens et M. Goas, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 202.
(²) Roux et Lesaint, *Ann. Physiol. vég.*, 1, nº 1, 1959, p. 83-91.
(³) Osmond, *Nature*, Grande-Bretagne, 198, nº 4879, 1963, p. 503-504.

(*Laboratoire de Biologie végétale, Faculté des Sciences, place Pasteur, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur le saccharose produit par les Rhodophycées.* Note (*) de M. Marcel Quillet, présentée par M. Roger Heim.

Du saccharose a été extrait et bien caractérisé chez cinq espèces de Floridées marines ou d'eau douce. Il semble que ce glucide banal chez les végétaux verts se rencontre généralement aussi chez les Algues rouges, mais en quantité très faible : 100 fois moindre que les osides caractéristiques. Je m'interroge sur sa signification physiologique.

Le floridoside (α-D-galactopyranosyl-1.2 glycérol) et le mannoglycérate de sodium (acide α-D-mannopyranosyl-1.2 glycérique) constituent la réserve glucidique soluble caractéristique des Rhodophycées. Il y a fréquemment du tréhalose (α-D-glucopyranosyl-1.1 glucopyranose) exceptionnellement des polyols, toujours quelques traces de réducteur.

A cet équipement bien connu, il faut ajouter une petite quantité de saccharose, probablement toujours présente, car nous l'avons isolée et bien caractérisée chaque fois que nous l'avons cherchée avec assez de soin.

A vrai dire, au début de l'emploi de la technique chromatographique de partage sur papier, B. G. S. Bidwell [1], appliquant en série ce nouveau procédé à un échantillonnage de végétaux divers, avait vu presque partout une tache au niveau du saccharose témoin : notamment à partir d'extraits de plusieurs Algues rouges : *Ceramium rubrum* C. A. Agardh, *Chondrus crispus* (L.), Stackh., *Dasya pedicellata* C. A. Agardh, *Porphyra umbilicalis* J. G. Agardh. Mais cette indication capable d'intéresser l'Algologue, demandait une confirmation car elle avait été obtenue rapidement à partir d'une liqueur complexe provenant de 5 g de végétal frais et elle était fondée uniquement sur une vitesse de migration (R_f).

Nous avons donc repris la question en nous adressant à d'autres espèces réparties dans des genres éloignés les uns des autres :

Sacheria fluviatilis Sirod. récoltée en juillet dans la Jonte, au Rozier (Lozère); *Lemanea nodosa* Kütz. récoltée en août dans la rivière de Porto, au col d'Aïtione (Corse) et en juillet dans la Brèze (mont Aigoual), deux Némalionales d'eau douce qui accumulaient surtout du tréhalose et un peu de floridoside à cette époque.

Bostrychia scorpioides Kütz. récoltée en septembre dans les shores de la Fresnaye (Côtes-du-Nord), une Rhodomélacée riche en sorbitol et en dulcitol, renfermant aussi du mannoglycérate.

Callithamnium tetricum C. A. Agardh récoltée en septembre sur les rochers de l'île du Haumet (Ille-et-Vilaine) et de Belle-Ile (Morbihan) une Céramiacée peu étudiée du point de vue chimique qui nous a permis de séparer à l'état cristallisé : outre du tréhalose et du floridoside déjà signalés, 0,7 % de leur poids sec en mannoglycérate et 0,13 % de sorbitol (F 75°).

Bornetia secundiflora J. G. Agardh récoltée en juillet dans l'île du Haumet, une Céramiacée également, mais qui ne nous avait fourni jusqu'ici que du mannoglycérate.

Chacune de ces Algues, soigneusement triées (non sans difficulté parfois) formait une masse d'au moins 300 g frais. Elles étaient fixées dès que possible dans l'alcool bouillant, en présence de traces de carbonates de chaux pour éviter toute hydrolyse des sucres fragiles. Elles étaient ensuite broyées et épuisées pendant 5 ou 6 h, par de l'alcool à 85°, au Kumagawa.

Les extraits rendus aqueux, fort complexes, étaient alors progressivement débarrassés de la plus grosse partie des substances qui accompagnaient le saccharose et le masquaient. Ils étaient déprotéinisés en milieu neutre et malgré l'abondance des chlorures, par affusion d'une quantité équilibrée de sulfate de zinc et de baryte hydratée; les sels et le mannoglycérate étaient retenus par un mélange de résines échangeuses d'ions et l'on faisait cristalliser successivement, sous contrôle microscopique, le tréhalose, les polyalcools et le floridoside dans un sirop progressivement concentré et enrichi en alcool.

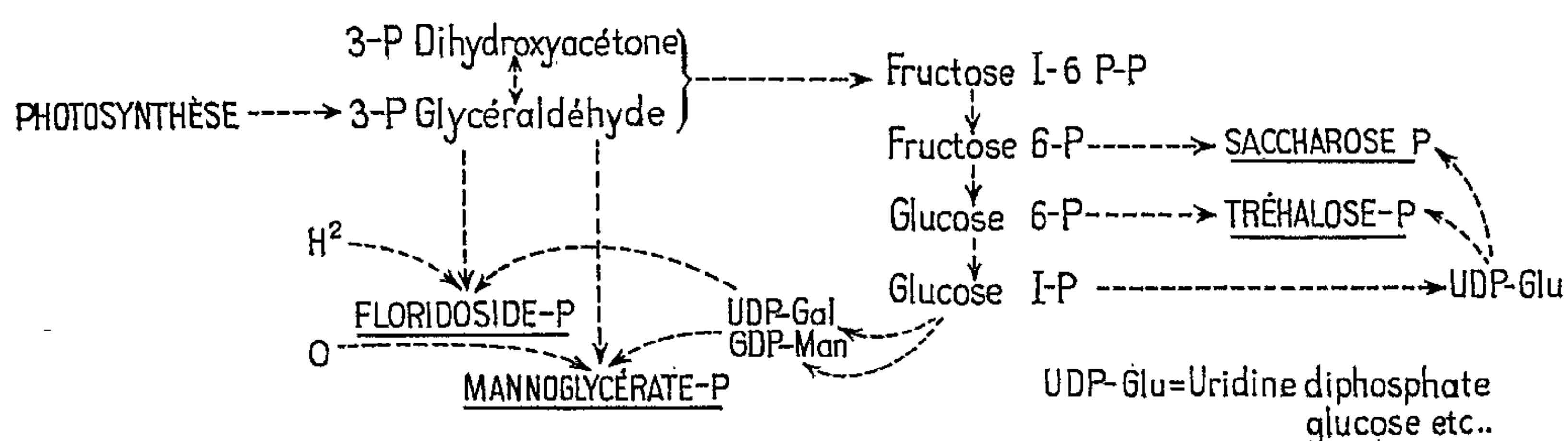
Cette longue préparation était indispensable si l'on voulait disposer d'une liqueur où le saccharose fut en proportion acceptable : apte par conséquent à donner par la chromatographie sur papier des taches bien marquées, capable aussi de réagir sans ambiguïté aux réactifs spécifiques propres à contrôler son identité.

Le révélateur classique à l'urée donnait ainsi sur les chromatogrammes de chacun de nos extraits d'Algues une intense tache bleue bien caractéristique au niveau des témoins « saccharose pur ». Les taches correspondant au glucose et au fructose étaient, grâce à notre technique peu hydrolysante, extrêmement faibles. Mais il fut facile de les obtenir avec intensité au dépens de la tache du saccharose par l'hydrolyse de la liqueur en utilisant soit une saccharase de levure haute, vieillie, ne conservant que son pouvoir invertasique (hydrolyse en 3 h, à 37°, pH 5,5) soit un acide dilué (HCl 0,5 %; 10 mn à 98°). On constatait en même temps par microdosages l'augmentation du réducteur.

Le doute n'était donc plus possible quant à la réalité de la présence du saccharose dans tous nos extraits; il y était même si manifeste qu'il était assez tentant de l'isoler et de chercher à l'obtenir cristallisé par séparation sur une colonne de cellulose. Nous y avons réussi en utilisant une colonne de 45 mm de diamètre et de 150 mm de hauteur (poudre Watmann; butanol-éthanol-eau; 4 : 1 : 2). Le saccharose chromatographiquement pur passait aux environs de la 90e fraction de 10 ml. Le sirop obtenu par rassemblement de ces fractions et concentration sous vide phosphorique cristallisait sitôt l'amorçage et donnait en quelques jours une multitude de beaux cristaux orthorhombiques de formes très classiques (5 à 6 mg environ par opération). Ces cristaux fondaient au bloc Maquenne, comme les témoins, aux environ de 160° et remis en solution

faisaient nettement tourner à droite le plan de polarisation du polarimètre. Ils ont été obtenus à partir des extraits de *Sacheria fluviatilis* et de *Callithamnium tetricum*, choisis au hasard. Nous aurions pu les avoir, sans nul doute, des autres extraits.

Si nous tenons pour acceptables, maintenant, les observations de R. G. S. Bidwell et les rapprochons des nôtres, il apparaît très probable que le saccharose est un des éléments habituels de l'équipement glucidique des Rhodophycées et cela, quels que soient les sucres spécifiques, bien plus abondants. Il faut en conclure que la chlorophylle *a*, qu'elles renferment toutes, permet les mêmes processus de photosynthèse que ceux des Algues vertes et que les osides spécifiques sont, selon toute vraisemblance, produits par ponctions sur le trajet de la saccharogenèse classique. Le schéma suivant, inspiré de celui de Calvin et des travaux de Bean et Hassid notamment ([2]) pourrait être proposé à titre de première hypothèse :



Ce qui fait question, c'est alors la très faible proportion du saccharose dans ces Algues. On ne peut en donner que l'ordre de grandeur car elle doit être évaluée sur des extraits purifiés qui ont subi des pertes importantes. Nous ne l'avons pas trouvée supérieure à 1 ou 2 % du poids global des autres sucres (3 à 5/10 000e des thalles secs), c'est-à-dire en quantité quasi catalytique.

Ce saccharose ne peut donc être considéré comme une réserve sucrée. Sa production entre-t-elle en compétition déficitaire avec celle du tréhalose dans l'utilisation de l'uridine diphosphate-glucose ? Serait-il un terme d'accumulation fugitif, une étape dans la formation de l'amidon floridéen formé de restes de glucose liés en 1-3 ? Serait-il seulement un régulateur de la photosynthèse, dont l'accumulation à un taux très faible serait capable d'inhiber par quelque processus en « feed-back » l'une des enzymes précurseurs de la synthèse des sucres ? Des recherches en cours le diront peut-être.

(*) Séance du 17 mai 1965.

([1]) R. G. S. Bidwell, *Can. J. Botany*, 30, 1952, p. 291.
([2]) R. C. Bean et W. Z. Hassid *J. Biol. Chem.*, 218, 1955, p. 411.

(*Laboratoire de Physiologie végétale de l'Institut Catholique de Paris.*)

ZOOLOGIE. — *Présence d'une période larvaire au début du développement de certains Hypérides parasites (Crustacés Amphipodes).* Note (*) de M. **Philippe Laval**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Plusieurs espèces d'Hypérides parasites, notamment *Vibilia armata*, *V. propinqua*, *Hyperia schizogeneios*, *Bougisia ornata* et *Lycæopsis themistoides*, ont un développement anamorphe. Suivant les espèces, les stades larvaires peuvent être groupés en une ou deux phases, chacune d'elles se terminant par une métamorphose.

La succession des mues que subit un Crustacé au cours de son développement permet de diviser celui-ci en *stades*, chaque stade correspondant à l'état morphologique réalisé entre deux mues. L'ensemble des stades pendant lesquels la forme de l'animal garde une même allure générale constitue une *phase* du développement ([1]).

C'est ainsi qu'on peut distinguer, chez les Crustacés à développement anamorphe, une ou plusieurs *phases larvaires* (ainsi chez les Pénéides, les phases : nauplius, protozoé, mysis) qui forment la *période larvaire*, pendant laquelle la forme générale de l'animal est très différente de la forme spécifique; plusieurs appendices sont absents, certains n'existent encore qu'à l'état d'ébauches, tandis que les appendices présents peuvent provisoirement acquérir des différenciations en relation avec des fonctions qu'ils n'auront plus chez l'adulte.

Lorsque la forme spécifique est atteinte, le développement du Crustacé entre dans une seconde période, la *période post-larvaire*, qui se compose généralement de deux phases, séparées par la mue de puberté.

Chez les Amphipodes Gammarides, l'animal est peu différent de l'adulte lorsqu'il quitte la cavité incubatrice de la femelle ([2]). Le développement, épimorphe, ne comprend donc pas de période larvaire.

Dans le cas des Amphipodes Hypérides, Bate ([3]) et Claus ([4]) ont montré que les larves trouvées dans la cavité incubatrice de certaines espèces sont très différentes des adultes. Mais, à l'exception de *Vibilia edwardsi* ([3]) et *Rhabdosoma armatum* ([4]), ces « larves » n'en sont pas au sens où nous l'entendons, car elles possèdent tous leurs appendices, différenciés, des yeux pigmentés, et appartiennent donc à la période post-larvaire du développement. Il en est de même de la « larve » *physosomata* décrite par Woltereck ([5]). Bate et Claus ne donnent d'ailleurs pas de renseignements sur la forme atteinte par l'animal lorsqu'il quitte la femelle. Kane ([6]) a montré que les trois premiers stades du développement de *Parathemisto gaudichaudii* (Guér.), qui possède tous ses appendices à l'éclosion, s'accomplissent à l'intérieur de la cavité incubatrice de la femelle. Bowman ([7]), parlant de *P. pacifica* Bov., dit qu'au moment où ils quittent la cavité incubatrice, et à quelques détails près : « les jeunes sont des

éditions miniatures des adultes ». Le développement de ces Hypérides, comme celui des Gammarides, est donc épimorphe.

Ce mode de développement ne semble pas être celui d'un certain nombre d'Hypérides, tous parasites.

Dans une Note précédente ([8]), nous avions décrit les larves de *Vibilia armata* et *V. propinqua* lorsqu'elles quittent la cavité incubatrice et sont déposées par la femelle sur les Salpes qu'elles parasitent. Le métasome et l'urosome de ces larves (*fig.* 1) ont des caractères embryonnaires :

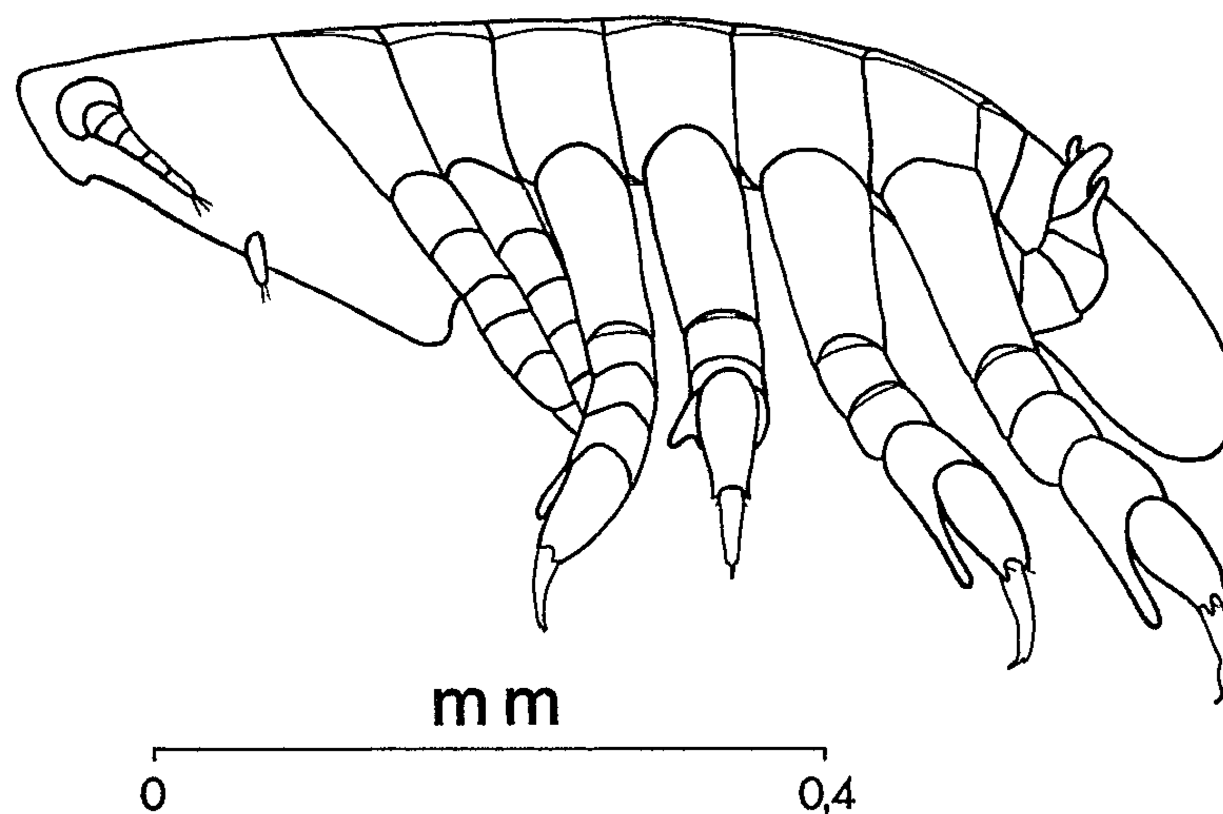


Fig. 1. — Larve pantochelis de *Vibilia propinqua*.

ils ne sont pas segmentés et ne portent pas d'appendices, alors que les péréiopodes sont très différenciés et portent des prolongements styliformes.

Nous pouvons maintenant ajouter que ce stade, auquel nous donnerons le nom de *pantochelis*, constitue à lui seul une phase du développement, car la mue suivante donne lieu à une métamorphose. En effet, non seulement les péréiopodes se transforment, en perdant leurs prolongements styliformes, mais encore le mésosome, d'aplati dorso-ventralement, devient cylindrique, la tête se redresse par suite du développement des pièces buccales, les quatre articles proximaux des antennes I se renflent.

L'animal est ainsi entré dans une nouvelle phase de son développement, *qui appartient encore à la période larvaire*, car la forme spécifique n'est pas réalisée : le métasome, s'il est maintenant segmenté, ne porte toujours pas d'appendices, ni l'urosome, toujours embryonnaire; les yeux ne sont pas différenciés. Après la mue suivante, les pléopodes apparaissent sous forme d'ébauches bilobées et l'urosome se segmente. Le troisième et dernier stade de cette seconde phase larvaire, que nous appellerons *protopléon*, est caractérisé par l'apparition de pléopodes rudimentaires

(formés d'un pédoncule et de deux branches non segmentées, sans soies natatoires, et ne permettant pas la nage) et d'ébauches bilobées d'uropodes.

La mue suivante constitue une seconde métamorphose, après laquelle l'animal possède des pléopodes fonctionnels à branches formées de *six articles*, portant chacun une paire de longues soies plumeuses, et des uropodes différenciés; les yeux sont pigmentés, la forme générale de la *Vibilia* est proche de celle de l'adulte. L'animal est entré dans la période post-larvaire de son développement.

En résumé, la période larvaire de ces deux *Vibilia* se compose de deux phases : la *phase pantochelis*, réduite à un stade, et la *phase protopléon*, qui comprend trois stades.

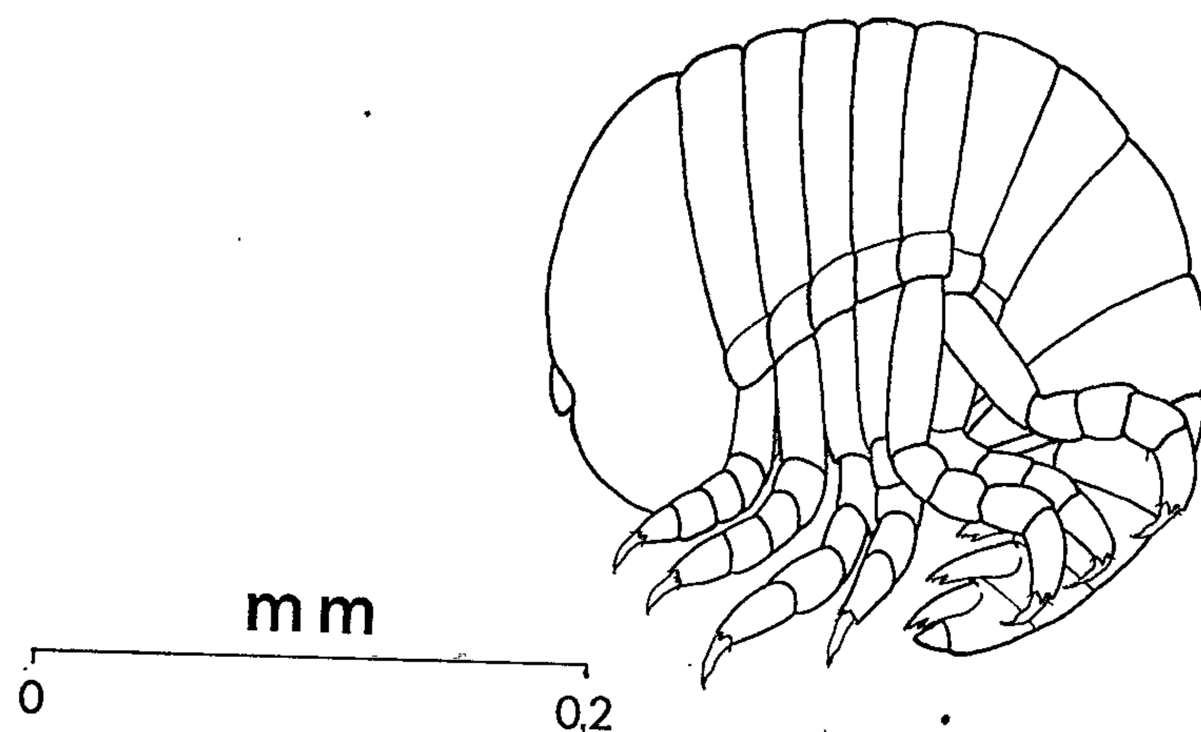


Fig. 2. — Larve protopléon d'*Hyperia schizogeneios*.

Une étude de la systématique et du cycle biologique d'*Hyperia schizogeneios* Stebb., que nous publierons ultérieurement, nous a fait découvrir un phénomène comparable chez cette espèce. L'animal quitte la cavité incubatrice à un stade précoce de son développement, et est déposé par la femelle — par un processus un peu différent de celui des *Vibilia* — dans les gonades ou le manubrium de Leptoméduses du genre *Phialidium*. La larve à ce stade (*fig.* 2) possède des pléopodes à l'état d'ébauches bilobées, et des ébauches d'uropodes, denticulées; les yeux ne sont pas formés. Il s'agit donc d'un stade protopléon, correspondant, au point de vue de la différenciation des pléopodes, au stade protopléon II, des *Vibilia*.

Un autre caractère remarquable et surprenant de cette larve est que *tous ses péréionites sont distincts,* alors que la coalescence d'un certain nombre de péréionites caractérise les jeunes de cette espèce.

Après un jour et demi environ, la larve mue. Cette mue est une métamorphose : l'animal au stade II a, en une seule mue, perdu ses différenciations particulières et atteint sa forme spécifique; les yeux commencent

à se pigmenter, les pléopodes et les uropodes sont différenciés. De plus, les cinq premiers péréionites sont maintenant soudés, comme dans les stades les plus jeunes décrits par Stephensen ([9]) et Yang ([10]). La période larvaire se réduit donc ici à un stade.

Dans la même famille des *Hyperiidæ*, nous avons pu élever récemment la larve de *Bougisia ornata* Laval ([11]). Cette espèce, qui parasite le même hôte qu'*Hyperia schizogeneios*, passe également par une phase protopléon, mais celle-ci comprend deux stades.

Enfin, dans une famille différente, nous avons pu découvrir que *Lycæopsis themistoides* Claus parasite à Villefranche le Siphonophore *Chelophyes appendiculata* Eschscholtz, sur lequel la larve, de type protopléon, se développe. La durée exacte de la période larvaire n'a pas encore été déterminée, mais il est certain qu'elle comprend au moins deux stades.

Les larves de ces Hypérides parasites (il s'agit bien, dans tous les cas, de parasitisme, à des degrés divers) possèdent donc un développement anamorphe. Les stades larvaires peuvent être groupés en une ou deux phases, chacune d'elles se terminant par une métamorphose.

L'existence d'une période larvaire est en relation étroite avec le dépôt des larves sur l'hôte par la femelle. Si ces Hypérides à développement anamorphe sont obligatoirement parasites, au moins dans les premiers stades (car leur larve est incapable de mener une vie libre dans le plancton), il ne semble pas que l'inverse soit vrai : nous avons en effet déjà découvert les hôtes d'environ un tiers des Hypérides présents à Villefranche (une quarantaine d'espèces), ce bilan étant certainement provisoire, et il apparaît que certaines espèces parasites ne possèdent pas de période larvaire. Les études en cours permettront sans doute d'approfondir cette question.

(*) Séance du 17 mai 1965.

([1]) J. H. HELDT, *Ann. Inst. Océanogr.*, 18, 1938, p. 79.
([2]) E. CHEVREUX et L. FAGE, *Faune de France*, 9, Lechevallier, Paris, 1925, p. 24.
([3]) C. S. BATE, *Ann. Mag. Nat. Hist.*, 8, 1861, p. 1-16.
([4]) C. CLAUS, *Die Platysceliden*, A. Hölder, Vienne, 1887, p. 28-29.
([5]) R. WOLTERECK, *Zool. Anzeig.*, 27, n° 18,,1904, p. 553-563.
([6]) J. E. KANE, *Trans. Royal Soc. N. Z., Zool.*, 3, n° 5, 1963, p. 36-38.
([7]) T. E. BOWMAN, *Proc. U. S. Nat. Mus.*, 112, n° 3439, 1960, p. 362.
([8]) PH. LAVAL, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1389.
([9]) K. STEPHENSEN, *Report on the Danish Oceanographical expeditions*, II, D-4, 1908-1910, 1924, p. 88.
([10]) W. T. YANG, *Bull. Mar. Sc. Gulf and Carribean*, 10, n° 1, 1960, p. 18.
([11]) PH. LAVAL, *Crustaceana*, E. J. Brill, Leiden (sous presse).

(Faculté des Sciences de Paris, Station Zoologique de Villefranche-sur-Mer, Alpes-Maritimes.)

PROTISTOLOGIE. — *Ultrastructure des axopodes de l'Héliozoaire* Actinophrys sol. Note (*) de M. **Raymond Hovasse**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

Dans une Note précédente (1), il a été établi que l'ultrastructure des axopodes est fort différente, selon qu'on considère un Centrohélidien, tel qu'un *Raphidiophris*, ou un Actinophrydien, tel qu'*Actinosphærium.*

Nous avons cherché à connaître l'ultrastructure des axopodes d'un autre Actinophrydien, en fait d'*Actinophrys sol*, obtenu grâce aux cultures de K. G. Grell. Il a bien été publié en 1959 une courte étude de Wohlfahrt-Bottermann (2) sur ces pseudopodes, mais les techniques de l'époque ne lui ont permis qu'un résultat partiel, en montrant sur les coupes des « profils tubulaires et plus ou moins circulaires » qu'il a assimilés à des boyaux ergastoplasmiques.

Rappelons que les axopodes d'*A. sol* s'insèrent sur la membrane nucléaire, tandis que ceux d'*Actinosphærium* se terminent librement dans le cytoplasme.

Bien que les ultrastructures soient dans les deux cas, fort comparables, cette nouvelle étude nous a permis de compléter la précédente, et de reconnaître, en outre, des faits nouveaux.

Chez *A. sol*, le stéréoplasme de l'axopode est fait par l'enroulement simultané de deux lames autour d'un axe virtuel. Les deux spirales se voient parfaitement en coupe transversale, enroulées sur deux ou trois tours (*fig.* 1). En section longitudinale, on reconnaît de sept à neuf bandes parallèles qui se continuent au moins sur toute la portion intracellulaire du pseudopode (*fig.* 3 et 4). Le nombre des tours diminue ensuite vers l'extrémité de l'axopode, quand celui-ci s'effile. Les lames sont épaisses chacune de 100 Å, et distantes l'une de l'autre du double de cette épaisseur. Vis-à-vis du stéréoplasme d'*Actinosphærium*, les différences portent sur les dimensions des lames enroulées, qui sont également au nombre de deux (*fig.* 2), sur le nombre de leurs tours, nettement plus élevé — six ou sept — et sur la densité de l'ultrastructure. Les lames sont, en effet, beaucoup plus serrées l'une contre l'autre, et ne révèlent que difficilement leur constitution intime, alors que celle-ci est évidente chez *A. sol* (*fig.* 1). Les lames y sont, en effet, constituées par un accolement de fibres creuses, mesurant environ 100 Å de diamètre. Elles sont en contact plus ou moins intime avec çà et là des manques, correspondant à l'absence d'une fibre, et qui amènent ainsi des discontinuités. Un examen attentif des lames correspondantes fait chez *Actinosphærium*, y laisse reconnaître

une même structure multitubulaire, mais la résolution des tubes est malaisée : elle ne fait cependant aucun doute : (*fig.* 2, flèche).

Ces fibres creuses, d'un diamètre d'une centaine d'angströms, constituent un élément très commun chez les Protistes, se rencontrant aussi bien chez les Flagellés que chez les Ciliés, et dont on se demande s'il s'agit d'éléments purement squelettiques, ou contractiles.

Or, il existe ici, sur le pourtour du cylindre de stéréoplasme, une véritable enveloppe faite de microfibrilles. Elles s'insèrent à la base du pseudopode sur la membrane nucléaire et suivent ensuite le cylindre sur toute sa longueur (*fig.* 3, f). Il est vraisemblable que ces fibrilles sont contractiles et permettent de comprendre les mouvements du pseudopode, le cylindre axial étant simplement élastique.

En effet, le stéréoplasme possède une importante rigidité, reconnue déjà par Pénard (1904) et que l'on constate facilement *in vivo*. Au moment de la rétraction du pseudopode, on voit le rhéoplasme glisser vers le corps cellulaire, en formant des gouttelettes saillantes, parfois d'un seul côté de l'axe (*fig.* 6). Tant que ces gouttelettes sont en contact les unes avec les autres, la rétraction continue, et tout le rhéoplasme vient se fondre dans le cytoplasme cortical. Si, par contre, le contact se romp, la gouttelette reste suspendue en quelque sorte au « fil axial », sans parvenir au cytoplasme. Ces faits tendent à prouver que le rhéoplasme est seul contractile, et que la contractilité siège dans les fibrilles entourant le stéréoplasme. Les fibres tubulaires du stéréoplasme sont donc, ici, des éléments squelettiques.

Explication des Planches.

Fig. 1. — *Actinophrys sol.* Section transversale d'un axopode, à proximité du noyau. Noter les deux lames spirales et leur structure multitubulaire (G × 60 000).

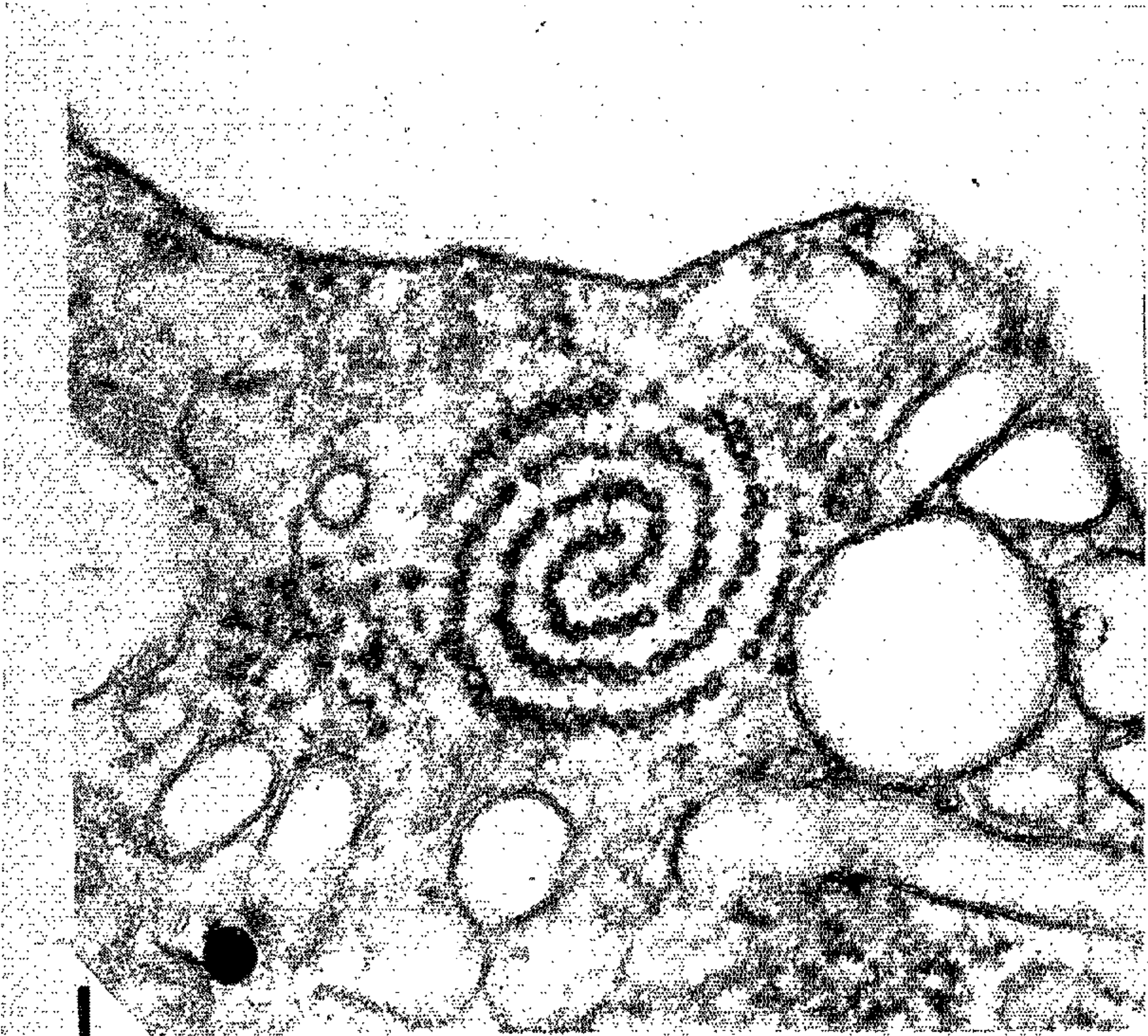
Fig. 2. — A titre de comparaison : section, à un même niveau, d'un axopode d'*Actinosphærium eichhorni*. Les deux lames spirales sont aussi multitubulaires, mais mal résolues. On distingue cependant çà et là des tubes (flèche) (G × 50 000).

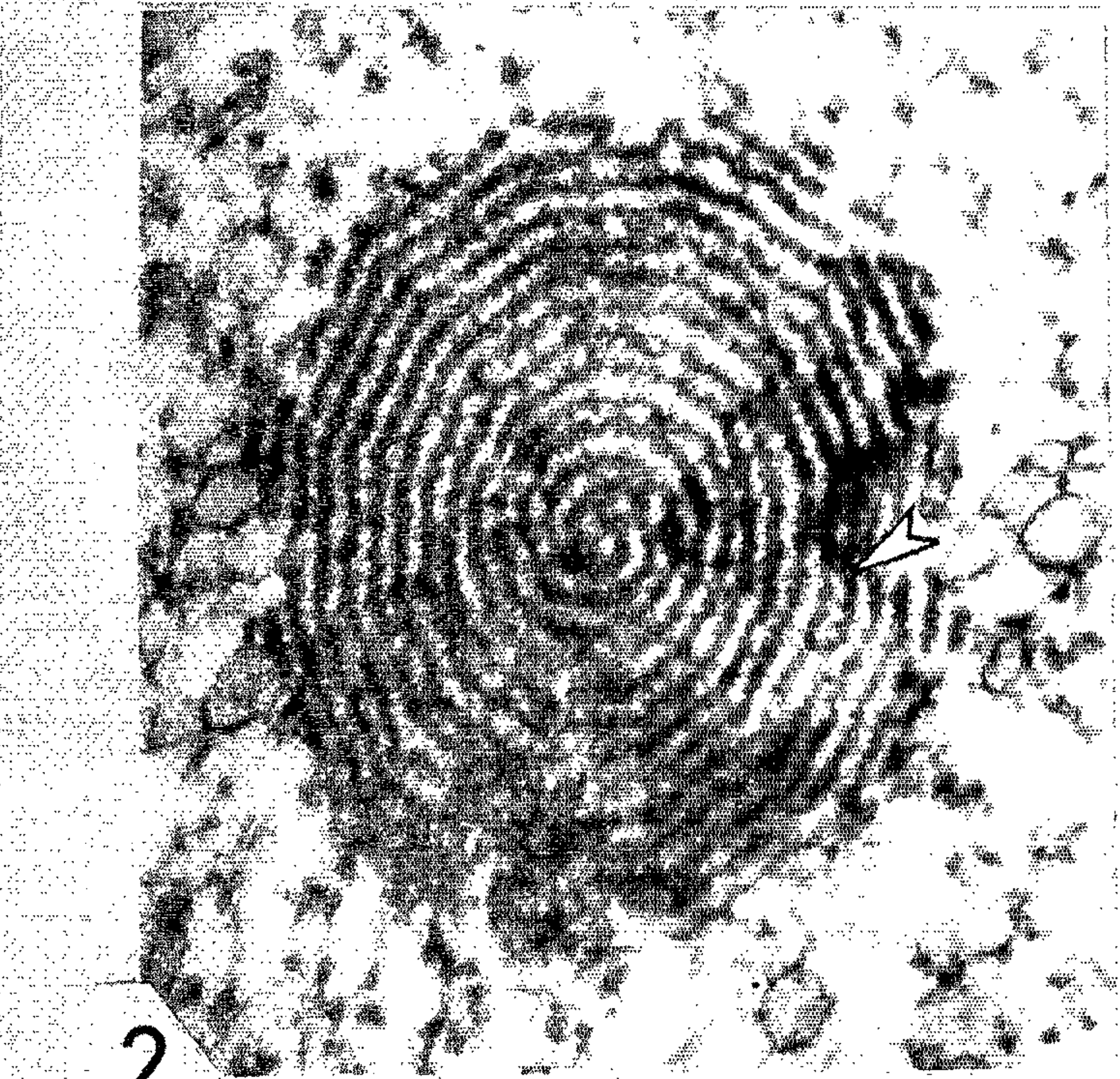
Fig. 3. — *Actinophrys sol.* Section longitudinale, légèrement oblique d'un axopode à partir de son insertion nucléaire (*en bas*), près d'une masse chromatique. Noter la gaine de microfibrilles entourant le stéréoplasme (G × 20 000).

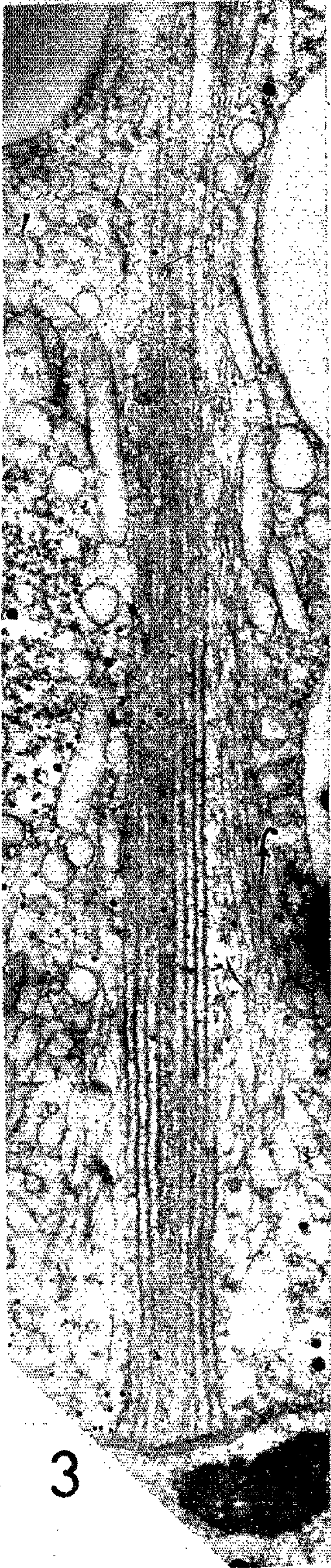
Fig. 4. — *Actinophys sol.* Émergence d'un axostyle hors de la cellule. Noter le caractère cylindrique du stéréoplasme, et l'ectoplasme, à enclaves opaques devenant rhéoplasme (G × 40 000).

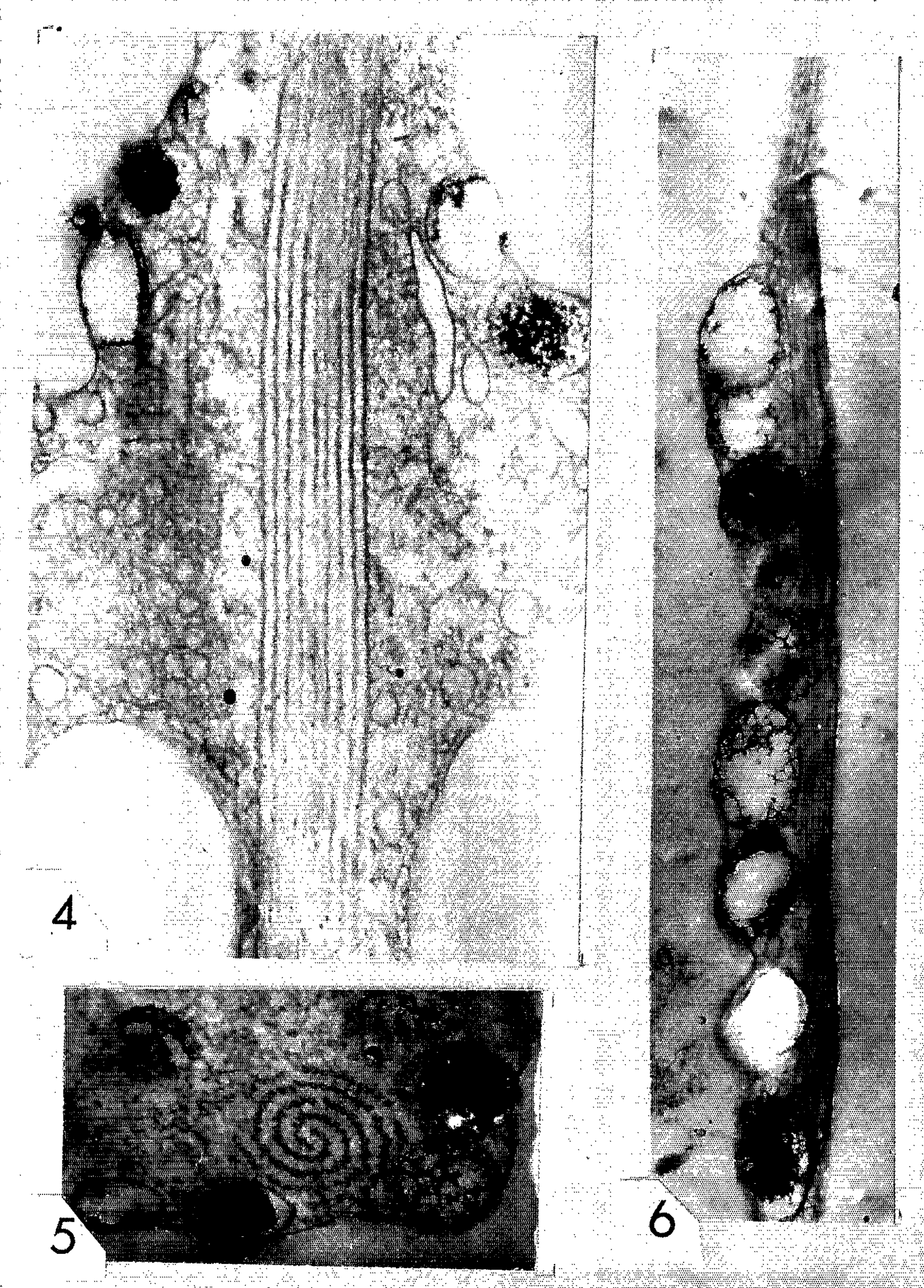
Fig. 5. — *Actinophrys sol.* — Section transversale au niveau de l'émergence : l'aspect est le même que sur la figure 1, plus grossie. Les inclusions opaques caractérisent le cytoplasme cortical, et le rhéoplasme, ici confondus (G × 50 000).

Fig. 6. — *Actinophrys sol.* Section longitudinale d'un axopode en rétraction, hors de la cellule. Le rhéoplasme s'est ramassé sur un seul côté du stéréoplasme : il a disparu totalement en haut de la figure (G × 20 000).


1


2


3


4
5
6

Rappelons que, chez le Centrohélidien *Raphidiophrys*, où le stéréoplasme est constitué par un faisceau de fibres creuses, c'est ce faisceau même qui se rétracte, et qu'il paraît le faire activement. A la différence morphologique signalée entre les deux types, s'ajoute donc encore une différence fonctionnelle.

(*) Séance du 31 mai 1965.

(1) R. HOVASSE, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2584.

(2) K. E. WOHLFAHRT-BOTTERMANN, *Zoolog. Anz.*, 163, 1959, p. 1-10.

(*Centre de Biologie cellulaire, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme*).

CYTOLOGIE. — *Organisation de la glande sternale chez* Calotermes Flavicollis *F.* (Insecta, Isoptera). *Étude au microscope électronique.* Note (*) de M. **Charles Noirot** et Mme **Cécile Noirot-Timothée**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Présente chez tous les Termites mais avec des dispositions variées ([1]), la glande sternale est formée, chez *Calotermes flavicollis*, de deux catégories de cellules : cellules glandulaires et cellules intercalaires. Toutes deux reposent sur une basale épaisse, parcourue de nombreuses trachées, mais seules les cellules intercalaires atteignent la cuticule; celle-ci n'est percée d'aucun pore [([2]), ([3])]. La sécrétion, qui sert au marquage des pistes [([1]) à ([6])], serait, d'après les images histologiques, élaborée dans les cellules glandulaires, et de là passerait dans les cellules intercalaires puis à travers la cuticule.

La membrane basale, dont l'épaisseur atteint par endroit 2 μ, est formée de fibres, ou plutôt de lamelles parallèles, d'environ 80 Å. Nous n'y avons observé aucune structure périodique (*b*, *fig.* 1).

Les cellules glandulaires renferment de nombreuses inclusions lipidiques qui montrent, au microscope électronique, un contour parfaitement circulaire, marqué par une membrane simple. Leur contenu, homogène, présente avec les techniques utilisées une densité moyenne. Le plus souvent, le diamètre de ces inclusions est compris entre 0,3 et 1 μ (*i*, *fig.* 1, 2 et 9), mais dans certaines cellules elles paraissent confluer en une vésicule volumineuse; leur abondance varie également dans de larges limites. Les différents aspects observés d'une cellule à l'autre traduisent vraisemblablement les phases d'un cycle sécrétoire.

EXPLICATION DES PLANCHES.

Fixation : Tétroxyde d'osmium tamponné à pH 7,4; inclusion : épon ou vestopal; contrastant : acétate d'uranyle; Microscopes électroniques Hitachi HU-11 A et HS-7 S.

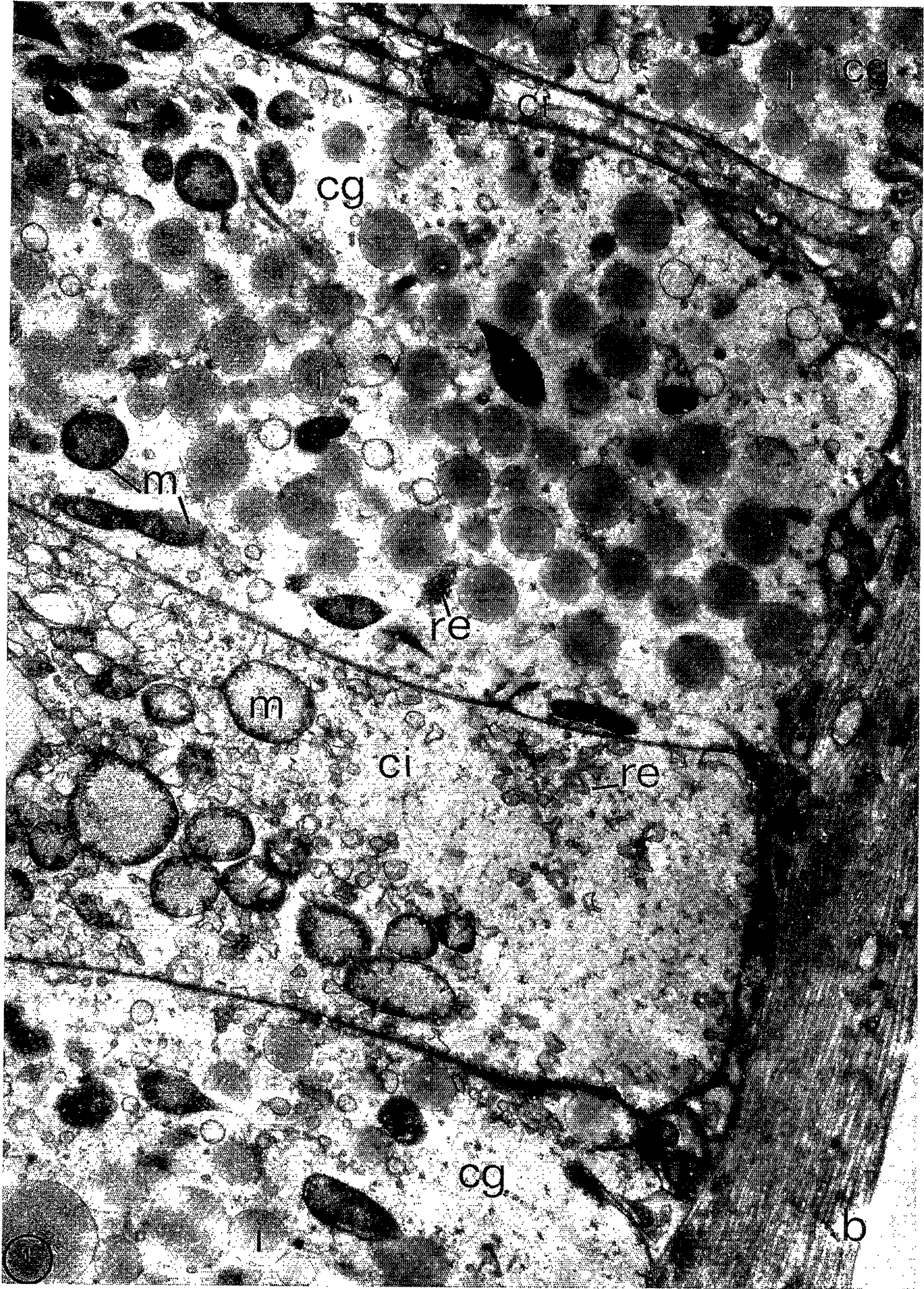
Planche I.

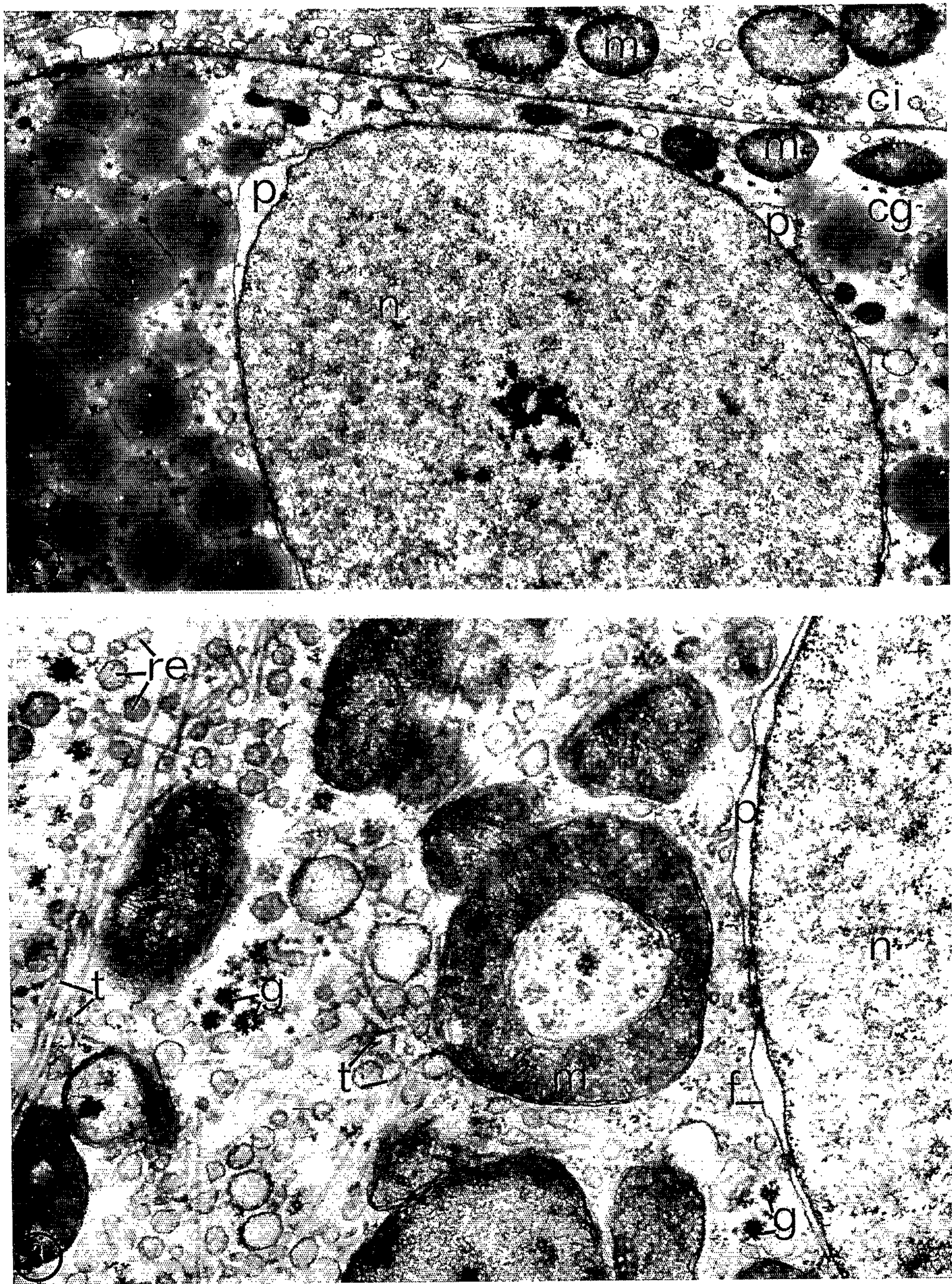
Fig. 1. — Coupe longitudinale de la base de la glande montrant les deux catégories de cellules : cellules glandulaires *cg* et cellules intercalaires *ci*, reposant sur la basale *b*. *i*, inclusions lipidiques; *m*, mitochondries; *re*, réticulum endoplasmique (G × 20 000).

Planche II.

Fig. 2. — Dilatations de l'espace périnucléaire *p* dans une cellule glandulaire *cg*. *ci*, cellule intercalaire; *i*, inclusion lipidique; *m*, mitochondrie; *n*, noyau (G × 22 500).

Fig. 3. — Région périnucléaire d'une cellule glandulaire pauvre en inclusions lipidiques. *f*, feuillet externe de la membrane nucléaire; *g*, glycogène; *m*, mitochondrie cupuliforme; *n*, noyau; *p*, espace périnucléaire dilaté; *re*, réticulum endoplasmique; *t*, microtubules (G × 60 000).


cg
ci
cg
m
re
m
ci
re
cg
b

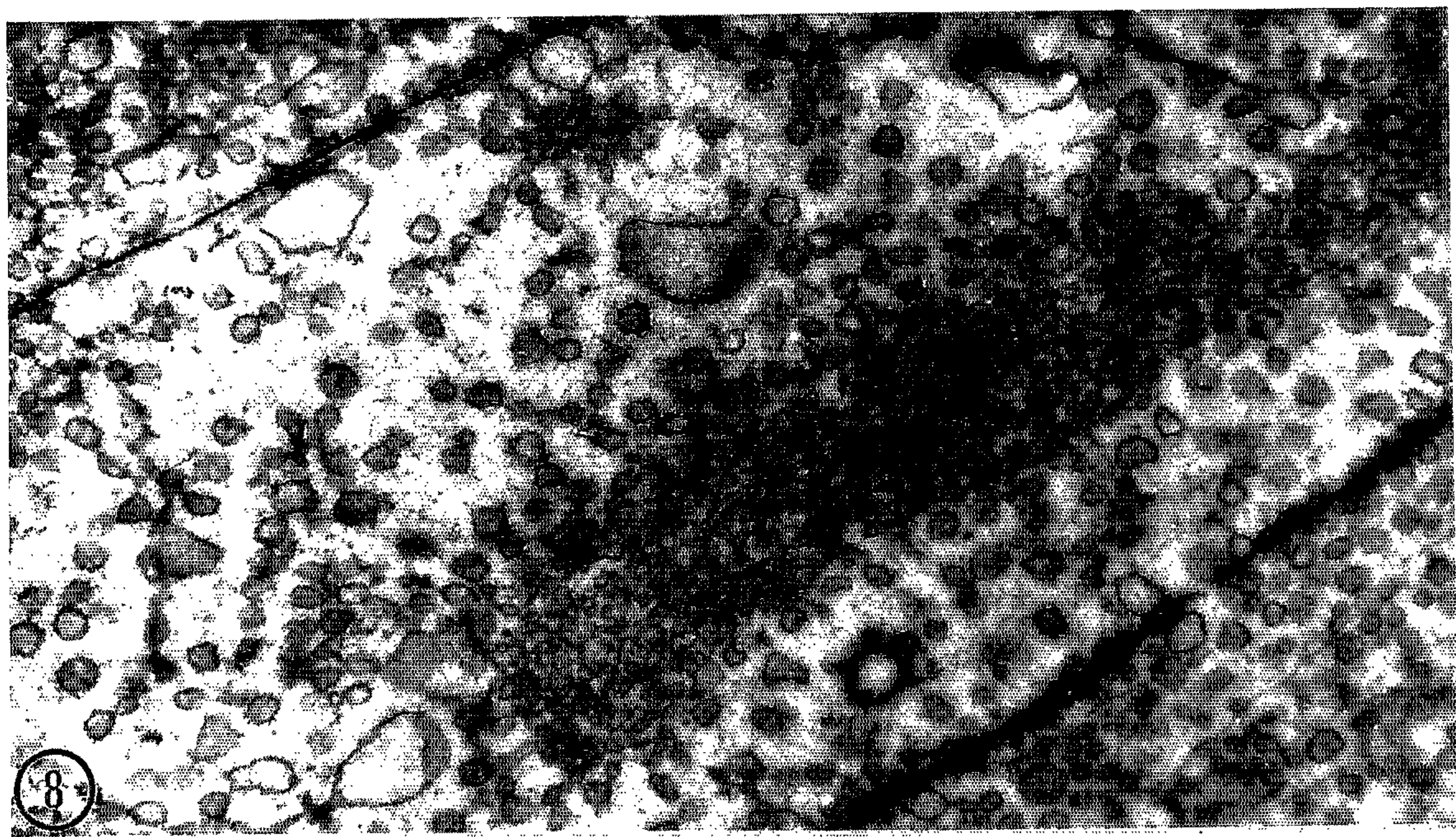

m
ci
m
p
p
cg
n
re
p
n
t
g
t
m
f
g

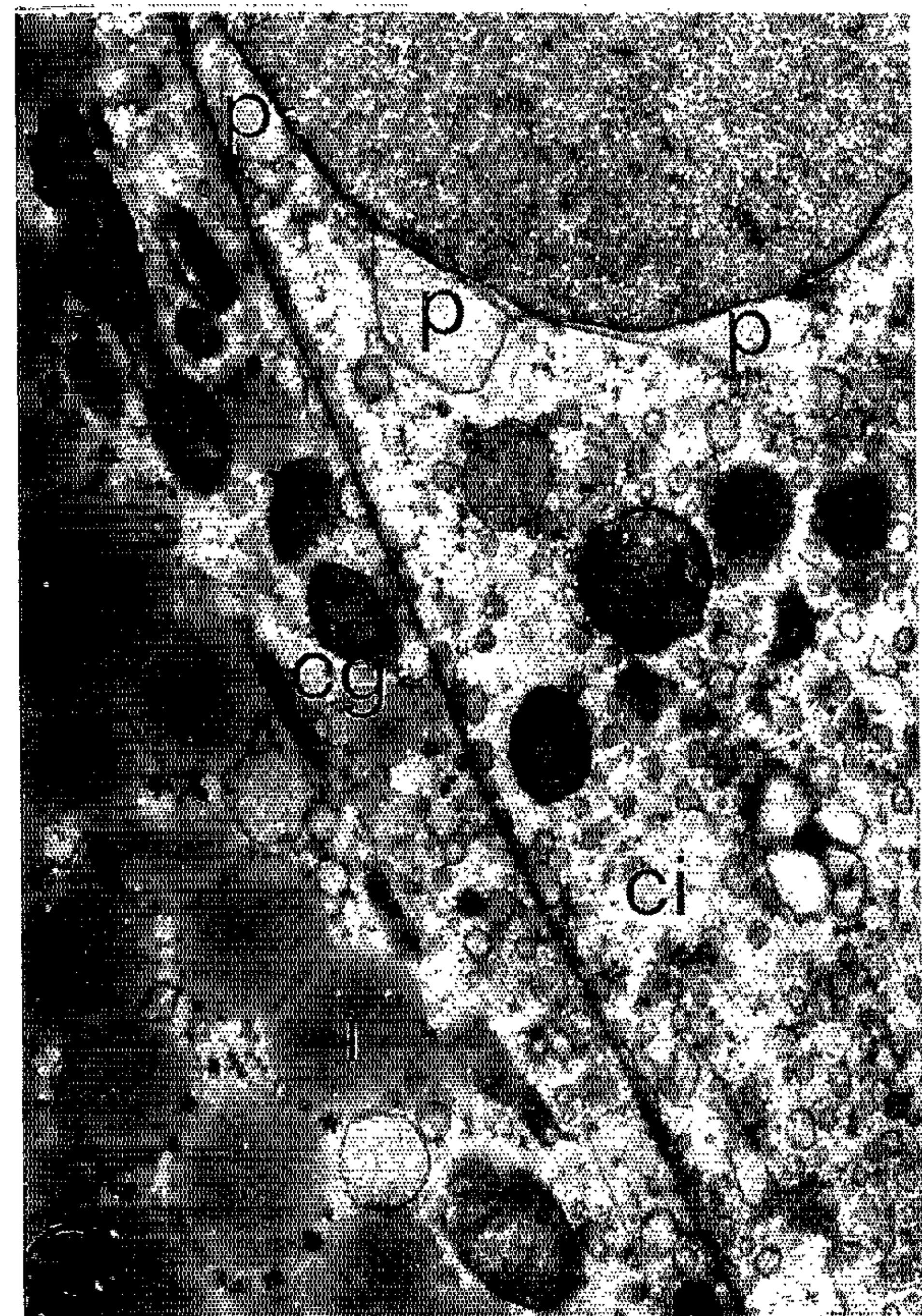

C
4






7


8


p
p
p
cg
ci

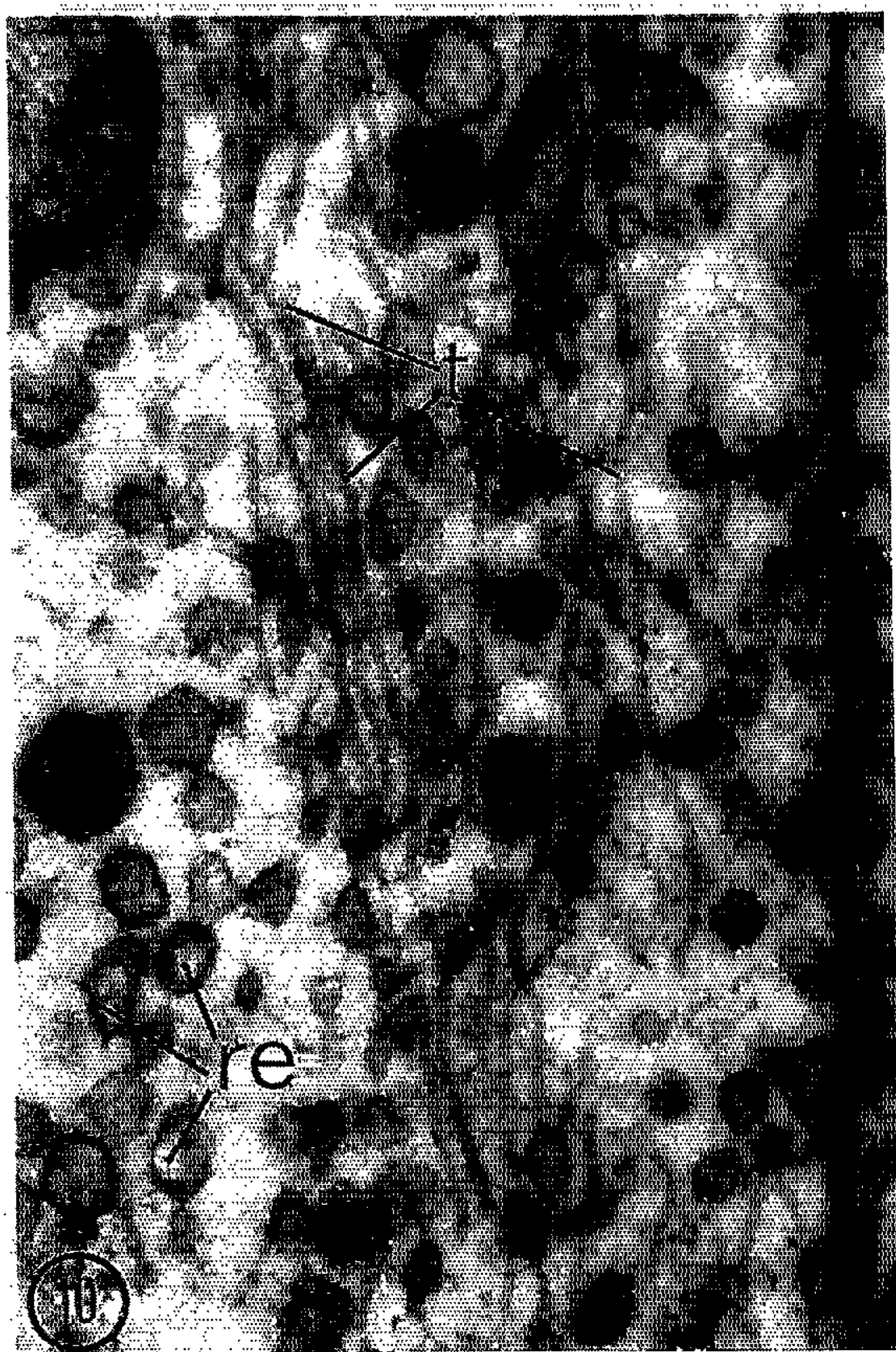

t
re
10

Planche III.

Fig. 4. — Partie apicale de trois cellules intercalaires montrant la bordure en brosse formée de nombreux microvilli *v* sous la cuticule *c* (G × 20 000).

Fig. 5. — Microvilli en coupes transversales (G × 85 000).

Fig. 6. — Desmosomes cloisonnés entre deux cellules intercalaires (G × 72 000).

Fig. 7. — Idem (G × 95 000).

Planche IV.

Fig. 8. — Aspect du reticulum endoplasmique dans des cellules intercalaires, région subapicale (G × 20 000).

Fig. 9. — Dilatations de l'espace périnucléaire *p* dans une cellule intercalaire *ci*. *cg*, cellule glandulaire; *i*, inclusions lipidiques (G × 22 500).

Fig. 10. — Microtubules *t* et réticulum endoplasmique *re* dans une cellule intercalaire (G × 40 000).

Les mitochondries sont assez polymorphes; elles montrent souvent un gonflement qui repousse les crêtes vers la périphérie (*fig.* 3). L'appareil de Golgi, fort discret, est représenté par des dictyosomes de très petite taille. Il n'y a pas d'ergastoplasme organisé, et les ribosomes libres sont peu nombreux. En revanche, le reticulum endoplasmique (lisse) est assez développé, sous forme à la fois de vésicules et de canalicules. Enfin, des microtubules d'un diamètre moyen de 150 Å se voient çà et là (*fig.* 3). Des particules groupées en rosettes représentent vraisemblablement du glycogène (forme α de Drochmans) (*fig.* 3).

Le feuillet externe de la membrane nucléaire ne porte pas un revêtement régulier de ribosomes. Il s'écarte par endroit du feuillet interne et l'espace périnucléaire ainsi dilaté vient faire hernie dans le cytoplasme (*fig.* 2 et 3).

Les cellules intercalaires, étroites à leur base, s'étalent au-dessus des cellules glandulaires et dans cette région sont unies entre elles par des desmosomes cloisonnés (*fig.* 6 et 7); sous la cuticule, leur pôle apical porte une véritable bordure en brosse (*fig.* 4). Les microvilli ont une longueur variable, difficile à mesurer en raison de leur trajet souvent sinueux, mais qui peut atteindre près de 2 μ; leur diamètre oscille autour de 0,08 μ; chacun contient un canalicule axial de diamètre irrégulier voisin de 200 Å, entouré de quelques fibrilles (*fig.* 5).

Le cytoplasme des cellules intercalaires a un aspect général bien différent de celui des cellules glandulaires, mais cela est dû avant tout à l'absence des inclusions lipidiques et au développement du reticulum endoplasmique. Le polymorphisme des mitochondries est très accusé, les figures de gonflement sont constantes (*fig.* 1). L'appareil de Golgi est formé de quelques dictyosomes généralement supranucléaires. Le diplosome est en position apicale. L'abondance des microtubules est à signaler (*fig.* 10); dans la partie apicale, ils sont fréquemment dirigés suivant l'axe de la cellule. On n'observe pas d'ergastoplasme, mais seulement des ribosomes.

Le reticulum endoplasmique, toujours très important, revêt des aspects assez variés : nuages de petits vésicules (*fig.* 8), vésicules de plus grande taille au contour irrégulier (*fig.* 1), ou encore saccules allongés, isolés ou en piles, souvent accolés à la membrane latérale, et parfois en communication avec des vésicules.

Chez *Zootermopsis nevadensis*, la structure histologique de la glande sternale est un peu différente ([7]), mais l'ultrastructure de la partie apicale paraît très semblable ([8]); en outre, Satir et Stuart décrivent l'insertion des microtubules sur des organites particuliers constitués chacun par une invagination de la membrane apicale entre les bases des microvilli; nous n'avons pas observé une telle insertion des microtubules.

Il est difficile actuellement de proposer une interprétation du fonctionnement de la glande, d'autant plus que la nature chimique de la sécrétion reste inconnue. Les inclusions lipidiques élaborées dans les cellules glandulaires ne se retrouvent pas dans les cellules intercalaires, et ne représentent donc pas le produit de sécrétion final. L'abondance du reticulum endoplasmique est sans doute en rapport avec l'élaboration, la transformation et le transport de la sécrétion ([9]). Ce développement du reticulum endoplasmique est caractéristique des cellules engagées dans des synthèses non protéiques : par exemple, chez les Insectes, *corpora allata* ([10]), glandes à quinones ([11]). Mais en outre, la dilatation de l'espace périnucléaire et les modifications des mitochondries se retrouvent dans la corticosurrénale, le tissu interstitiel testiculaire, le tissu adipeux brun et les cellules lutéiniques de Mammifères ([12]).

(*) Séance du 24 mai 1965.

([1]) CH. NOIROT et C. NOIROT-TIMOTHÉE, *Insectes Sociaux* (sous presse).
([2]) A. BREGEON, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1958.
([3]) CH. NOIROT et C. NOIROT-TIMOTHÉE, *12th Int. Cong. Entomol. London*, 1964.
([4]) M. LÜSCHER et B. MULLER, *Naturwiss.*, 27, 1960, p. 503.
([5]) M. LÜSCHER, *Verh. XI Int. Kongr. Entomol.*, 1961, 1, p. 579-582.
([6]) A. M. STUART, *Nature*, 189, 1961, p. 419; *Physiol. Zool.*, 36, 1963, p. 69-84 et 85-96.
([7]) A. M. STUART, *Proc. Zool. Soc. London*, 143, 1964, p. 43-52.
([8]) P. SATIR et A. M. STUART, *J. Cell. Biol.*, 24, 1965, p. 279-283.
([9]) D. W. FAWCETT, *Lab. Invest.*, 10, 1961, p. 1162-1188; F. HAGUENAU, *Biol. Med.*, 53, 1964, p. 569-592.
([10]) Y. WAKU et L. I. GILBERT, *J. Morphol.*, 115, 1964, p. 69-96.
([11]) T. EISNER, F. MC HENRY et M. M. SALPETER, *J. Morphol.*, 115, 1964, p. 355-390.
([12]) S. IDELMAN, *J. Microscopie*, 3, 1964, p. 437-446; B. CRABO, *Z. Zellforsch.*, 61, 1963, p. 587-604; G. COTTE, F. TASSO, D. PICARD et A. M. HAON, *C. R. Soc. Biol.*, 158, 1964, p. 126-128; A. C. ENDERS et W. R. LYONS, *J. Cell. Biol.*, 22, 1964, p. 127-141.

(*Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie, C.N.R.S.*, 105, *boulevard Raspail, Paris*, 6e
et *Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Dijon, Côte-d'Or.*)

PHYSIOLOGIE. — *Sur l'existence d'un « facteur intrinsèque extragastrique » dans le sérum.* Note (*) de MM. **René Wolff**, **Pierre Nabet** et **Guy Linden**, présentée par M. Léon Binet.

Les auteurs ont observé que les fractions électrophorétiques du sérum : albumine-α_1-globulines et α_2-globulines, sont, de même que la fraction perchlorosoluble du sérum, douées d'une activité en F. I. envers un segment d'intestin de Cobaye.

A la suite de la découverte du facteur intrinsèque gastrique par Castle [1] et de son rôle dans l'absorption intestinale de la vitamine B_{12}, de nombreux auteurs ont pensé qu'il devait exister dans le milieu intérieur et, en particulier, dans le sérum, des substances plus ou moins apparentées au facteur de Castle qui joueraient un rôle dans l'absorption de la vitamine B_{12} par les tissus.

Il était naturel qu'on étudiât, en premier lieu, celui des tissus qui donnait lieu à la transformation la plus spectaculaire et c'est cette idée qui incita Callender et Lajtha [2] à étudier l'influence, *in vitro*, du sérum sur la maturation de la moelle mégaloblastique. Il résulte de ces recherches que les tissus et le sérum contiennent un facteur thermolabile, appelé par ces auteurs « facteur intrinsèque extragastrique » (F. I.). Ce facteur est présent, autant dans le sérum du biermérien que du sujet normal. Seul diffère dans ces deux cas, le taux du facteur gastrique, absent chez l'un, présent chez l'autre.

On en conclut, que de telles substances diffèrent profondément du facteur de Castle et l'on sait que même le sérum normal ne contient pas trace de facteur de Castle.

Un hasard fortuit nous a amenés à rechercher, si le test à l'intestin de Cobaye [3] ne pouvait servir à étudier l'activité en facteur intrinsèque extragastrique du sérum.

En recherchant, si le sérum d'un Biermérien contenait, à l'égard du suc gastrique du même sujet, un facteur inhibiteur, nous avons eu la surprise de constater que, loin d'inhiber la fixation de la vitamine B_{12} sur un segment intestinal, ce sérum la stimulait. Il apparaissait ainsi une différence entre le test de Schilling (qui en pareil cas aurait été nul) et l'épreuve à l'intestin de Cobaye. Il en existe d'autres : la spécificité multiple d'espèce de l'intestin du Cobaye, à l'opposé de la spécificité d'espèce plus limitée de l'épreuve de Schilling, et le maintien de la réponse de l'intestin de cobaye envers un suc gastrique privé de son acide neuraminique constitutif à l'opposé l'annulation, en pareil cas de l'épreuve de Schilling [4].

Ces observations et constatations nous ont amenés à utiliser le test à l'intestin de Cobaye pour la recherche du facteur intrinsèque extragastrique dans le sérum.

Dans une première série d'expériences, portant sur sept échantillons, nous avons mesuré, dans des conditions bien définies et en opérant avec des volumes de 1 ml de sérum, la fixation de la vitamine B_{12} radioactive par 100 mg d'intestin de Cobaye. On a trouvé les résultats suivants : (B_{12} fixée par l'intestin, exprimé en c. p. m./100 mg de tissus frais) : 65, 71, 85, 75, 64, 58, 80, la valeur des témoins variant entre 17 et 30.

Il importait de savoir, dans quelle fraction protidique du sérum se trouvait ce facteur. On a, dans ce but, soumis six échantillons de sérum, à raison de 2,5-5 ml par échantillon, pendant 24 h à une électrophorèse sur colonne de Flodin (L. K. B. 3340) sous 550 V et 60 mA. La colonne était garnie de poudre de cellulose Whatman (standard grade) et maintenue à 4°C. Le mélange tampon était celui de Grönwall et Aronsson, TEB à pH 8,9.

Après électrophorèse, on élue la colonne à la vitesse de 10 ml/h, avec un volume de 250 ml de solution tampon qu'on reçoit dans un collecteur de fractions, après avoir mesuré, par inscription automatique de l'absorption de l'ultraviolet, la teneur en protides des liquides effluents.

Nos résultats figurent sur le tableau suivant :

TABLEAU I.

Activité en F. I. (c. p. m. pour 100 mg de tissu frais) *des fractions de sérum séparées par électrophorèse sur colonne et ramenées à* 1 ml *de volume initial.*

Pools.	Échantillon n° 1.	2 (**).	3.	4.	5.	6 (*).
Albumine + α_1-globuline	110	122	68	97	91	82
α_2-globuline	79	113	86	78	38	116
β-globuline	25	49	95	75	40	23
γ-globuline	44	58	54	79	60	31

(*) 70 ml sur colonne Porath.
(**) Sérum d'anémie pernicieuse.

On constate, que l'activité est répartie de façon assez inégale dans les diverses fractions, mais qu'elle est constamment présente et importante dans le mélange albumine + α_1-globuline et dans la fraction α_2-globuline.

On trouve également dans la fraction γ-globuline, du facteur intrinsèque, mais à un taux plus faible. La fraction correspondant aux β-globulines enfin, est, dans plusieurs cas, dépourvue de facteur intrinsèque.

La plus grande abondance du facteur intrinsèque extragastrique dans le pool : albumine + α_1-globuline et, d'autre part, les connaissances acquises sur la structure du facteur intrinsèque qui en font une glycoprotéine ou un glycopeptide, nous ont incités à rechercher le facteur intrinsèque extragastrique dans la fraction perchlorosoluble du sérum ([5]). Les filtrats, après neutralisation, dialyse, lyophilisation et reconstitution du volume initial, ont donné pour trois échantillons de 1 ml, chacun, les résultats suivants : 160, 64, 68.

Ces résultats montrent, que le facteur intrinsèque extragastrique du sérum est contenu dans la fraction glycoprotéide perchlorosoluble.

Conclusions. — Le sérum humain contient des constituants doués d'une activité en facteur intrinsèque, de nature différente du facteur intrinsèque gastrique et pouvant être décelés par le test à l'intestin de cobaye. Ces constituants sont situés dans le groupe des α_1- et α_2-globulines et appartiennent au groupe des glycoprotéines perchlorosolubles.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) W. B. CASTLE, W. C. TOWNSEND et C. W. HEATH, *Amer. J. Med. Sc.*, 180, 1930, p. 305-335.

(2) W. B. CASTLE, *New England J. Med.*, 249, 1953, p. 603-614.

(3) S. T. CALLENDER et L. G. LAJTHA, *Blood*, 6, 1951, p. 1234-1239.

(4) R. WOLFF et P. NABET, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 44, 1962, p. 1009-1012.

(5) B. ROBERT, DE VAUX-SAINT-CYR, L. ROBERT et P. GRABAR, *Clin. Chim. Acta*, 4, 1959, p. 828.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté de Médecine,*
30, *rue Lionnois, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Hypophyse distale de* Triturus marmoratus *Latr. : cytologie et ultrastructure.* Note (*) de Mme **Jeanine Doerr-Schott**, présentée par M. Étienne Wolff.

Les caractéristiques morphologiques, cytologiques et ultrastructurales de cinq catégories de cellules de l'hypophyse distale de *Triturus marmoratus* ont été définies :

1° Cellules à granulations protidiques des types 1 et 2 (érythrosinophiles et orangeophiles) dont les grains de sécrétion mesurent respectivement 250 à 550 mμ et 100 à 180 mμ.

2° Cellules à granulations glycoprotidiques : type 1 caractérisé par la présence de grains de sécrétion (PAS + et bleu Alcian +) de 160 à 320 mμ, et de formations multitubulaires (PAS +, OG +), type 2 (PAS +, AF ss. ox. +) dont les grains mesurent 150 à 300 mμ.

3° Cellules chromophobes.

L'hypophyse des Amphibiens Urodèles constitue un matériel particulièrement favorable pour l'étude des différents types cellulaires. En effet, chez différentes espèces appartenant à ce groupe, il a été observé une répartition relativement stricte des quatre ou cinq types cellulaires déterminés dans le lobe antérieur de l'hypophyse [(1) à (5)]. Dans cette Note nous nous proposons d'analyser, chez le Triton (*Triturus marmoratus*), les caractéristiques cytologiques et de décrire la structure fine des cellules hypophysaires déterminées par la microscopie optique.

Matériel et Méthodes. — Trente-deux hypophyses de Tritons, fixées au mélange de Bouin Hollande sublimé, incluses à la paraffine puis traitées suivant les techniques cytologiques suivantes : Cleveland Wolfe, tétrachrome d'Herlant, PAS-orange G, bleu Alcian (pH 0,2 ou 3)-PAS-orange G, aldéhyde fuschsine (selon Gabe) sans oxydation permanganique préalable, ont servi de base à l'étude histologique. Pour la microscopie électronique 15 hypophyses ont été étudiées suivant les techniques décrites antérieurement [(6), (7)]. L'identification des types cellulaires a été réalisée par comparaison des coupes semi-fines et des coupes ultra-fines adjacentes colorées.

Résultats. — Dans l'hypophyse de *Triturus marmoratus* nous avons caractérisé cinq catégories cellulaires nettement distinctes que nous classerons en cellules à granulations de nature protidique du type 1 et du type 2, cellules à granulations glycoprotidiques du type 1 et du type 2 et cellules chromophobes. Leur répartition est donnée par la figure 1.

1. Cellules a granulations protidiques. — *Type* 1 (*pl.* I, *fig.* 2). — Elles sont de grande taille, et contiennent des granulations se colorant à l'orange G après traitement au tétrachrome d'Herlant ou au Cleveland Wolfe. On les trouve en grand nombre dans les zones ventrale et postérieure.

Au microscope électronique, le grand diamètre de leurs grains de sécrétion permet de les caractériser (250-550 mμ). Ces granulations présentent toutes les caractéristiques d'aspect et de structure des grains de même nature observés dans l'hypophyse d'autres Vertébrés. Dans les cellules en phase de stockage la zone de Golgi est en général peu développée. L'ergastoplasme est formé de quelques vacuoles, à contenu faiblement osmiophile, dont la membrane porte quelques grains de Palade. Le cytoplasme contient

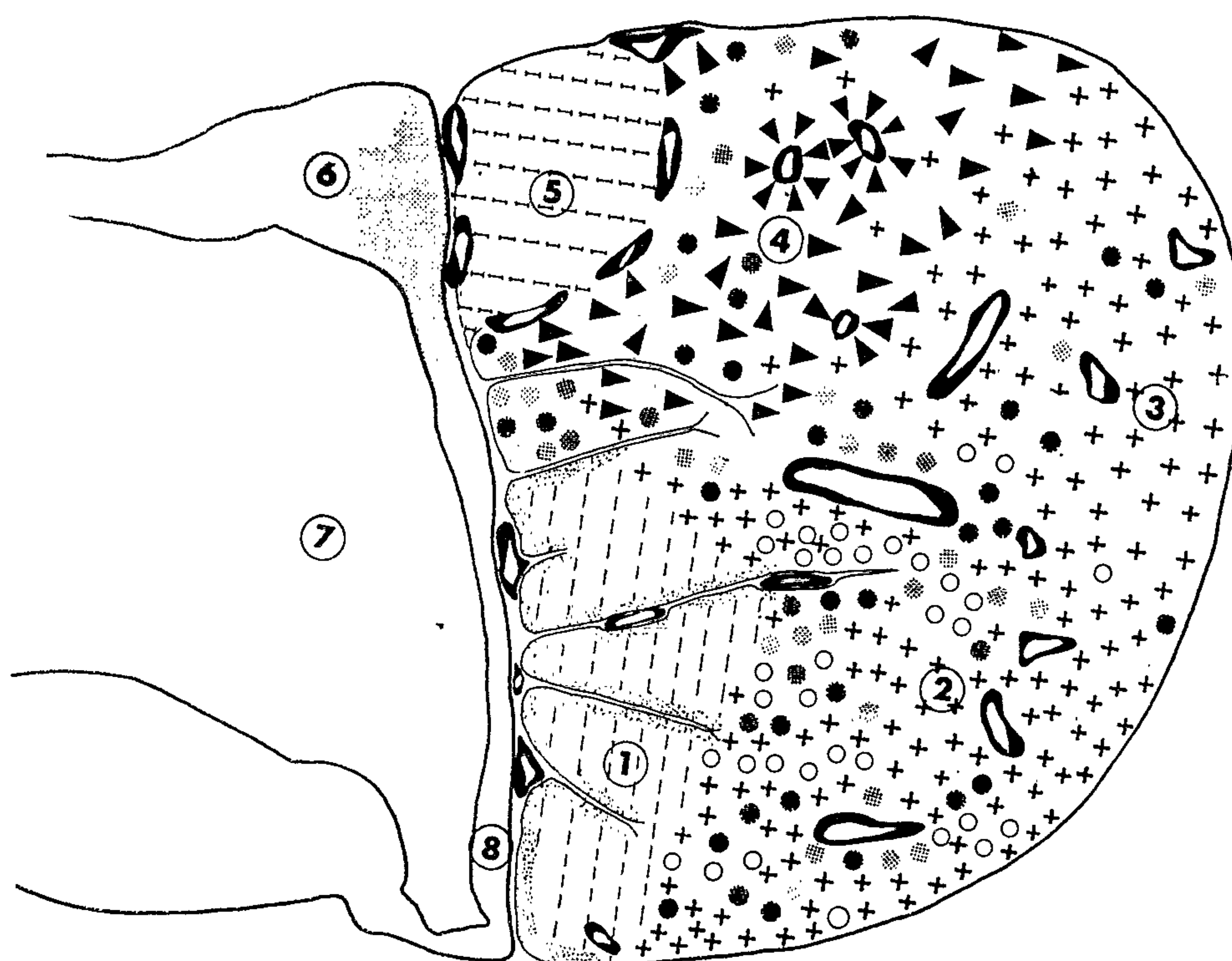


Fig. 1. — Schéma de l'hypophyse de *Triturus marmoratus* : Hypophyse distale (1, zone rostro-ventrale; 2, zone ventrale; 3, zone postérieure; 4, zone dorsale); 5, *hypophyse* intermédiaire; 6, hypophyse nerveuse; 7, recessus infundibulaire; 8, éminence médiane. Répartition des différents types cellulaires dans le lobe distal : cellules à granulations protidiques [type 1 (+), type 2 (▲)]; cellules à granulations glycoprotidiques : type 1 en phase de stockage (●), type 1 vacuolisé (○), type 2 (- - -).

de nombreux grains de Palade libres. Les mitochondries présentent leur aspect typique. Le noyau renferme un nucléoplasme homogène, ainsi qu'un nucléole dense.

Type 2 (*pl.* I, *fig.* 3). — Ces cellules localisées dans la zone dorsale de la glande, contiennent de très fines granulations. Après emploi des techniques polychromes elles se colorent en rouge par l'érythrosine.

Au microscope électronique elles se distinguent des cellules du type 1 par le diamètre de leurs granulations qui se situe entre 100 à 180 mμ.

Les autres organites cellulaires présentent un aspect comparable à celui des éléments du type 1.

2. Cellules a granulations glycoprotidiques. — *Type* 1 (*pl.* II, *fig.* 4). — Elles sont nombreuses dans les zones ventrale et antéro-dorsale. Leur forme est allongée ou rectangulaire. Leur cytoplasme contient : 1° des granulations basophiles, PAS, bleu Alcian et AF positives; 2° de volumineux globules PAS positifs, présentant simultanément une affinité pour l'orange G ; ils sont bleu Alcian et AF négatifs.

L'ultrastructure de ces cellules varie suivant leur état d'activité. La dimension de leurs grains de sécrétion nous a cependant permis de les classer dans une même catégorie cellulaire.

Les éléments en phase de stockage contiennent : 1° des grains de sécrétion (160-320 mμ); 2° des structures de forme irrégulière contenant de nombreux tubules noyés dans une matrice plus ou moins dense (*pl.* II, *fig.* 5). Ces tubules parallèles sont groupés par paquets présentant une orientation variable. La membrane limitant chaque tubule a une épaisseur d'environ 150 Å. Leur diamètre est de 730 Å. Leur contenu est de densité variable. Ces ensembles multitubulaires sont limités par une membrane simple. D'autres cellules du même type présentent un aspect vacuolaire. Leur réticulum endoplasmique à contenu peu osmiophile est dilaté. La zone de Golgi est développée. Les mitochondries sont de grande taille. D'autres, renferment une volumineuse vacuole centrale entourée d'un liséré cytoplasmique contenant les différents constituants cellulaires : noyau, appareil de Golgi, réticulum endoplasmique, grains de sécrétion, mitochondries. Ces aspects représentent probablement la manifestation cytologique du cycle d'activité de ces cellules.

Type 2 (*pl.* II, *fig.* 6). — Ces cellules constituent des cordons bien définis dans la zone rostro-ventrale de l'hypophyse. Elles se colorent en violet par le tétrachrome d'Herlant et le Cleveland Wolfe. Elles sont PAS positives et présentent la particularité de réagir à l'AF sans oxydation permanganique préalable.

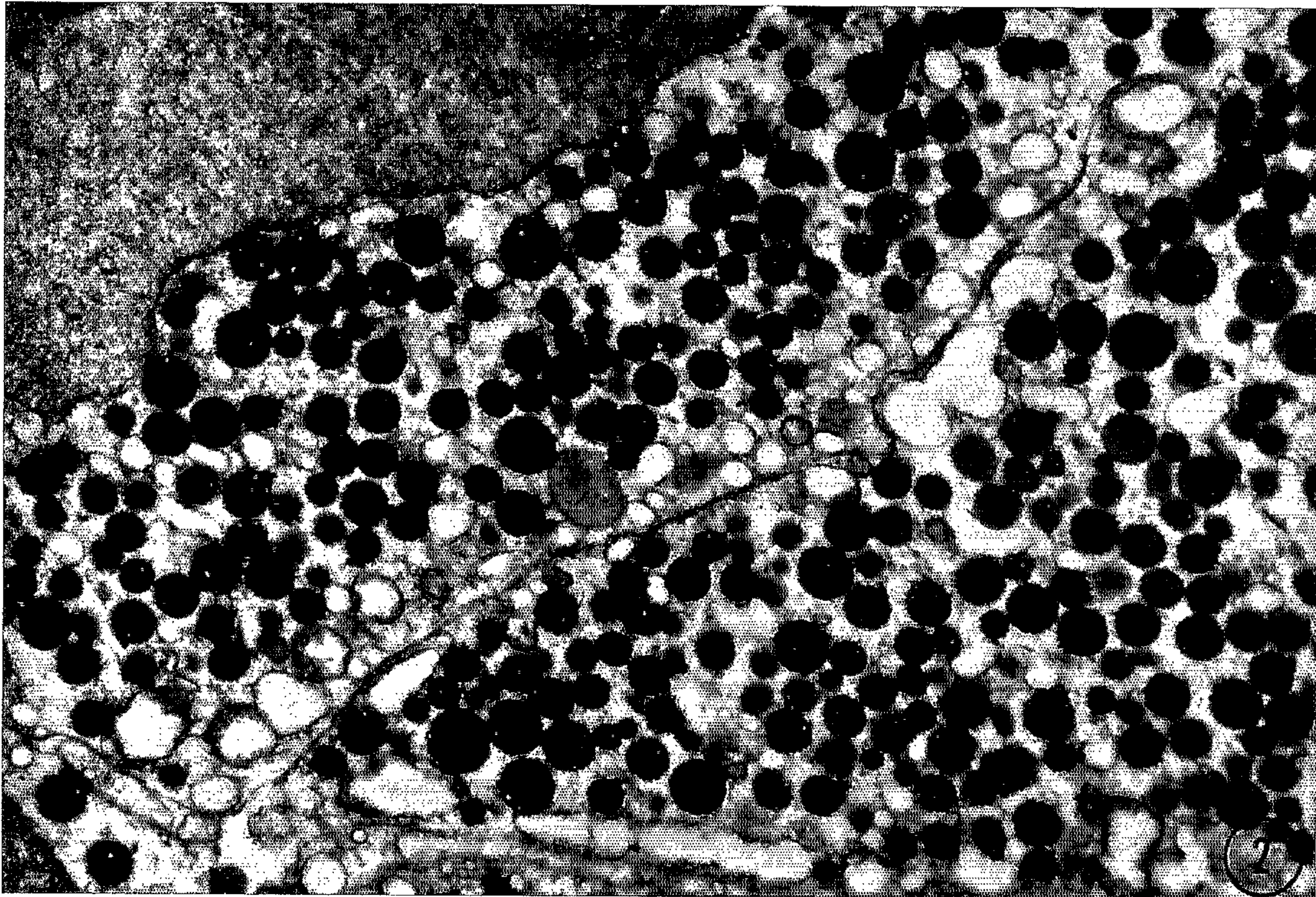
Au microscope électronique on y observe des grains de sécrétion de 150-300 mμ de diamètre. Dans les cellules en phase de stockage l'appareil de Golgi et l'ergastoplasme sont peu développés. Les mitochondries sont filiformes. Le cytoplasme pauvre en ribosome prend un aspect clair.

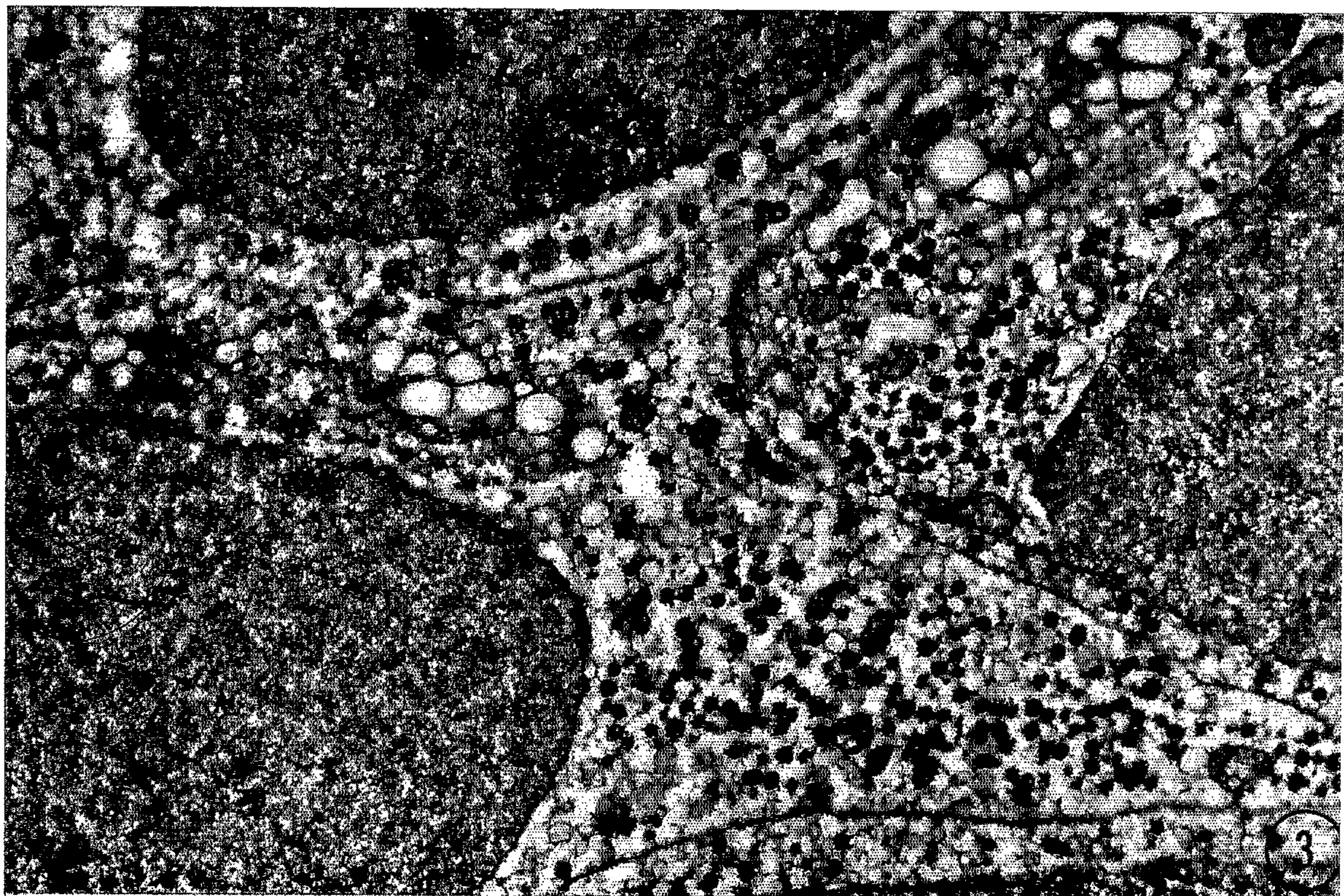
Explication des Planches.

Planche I.

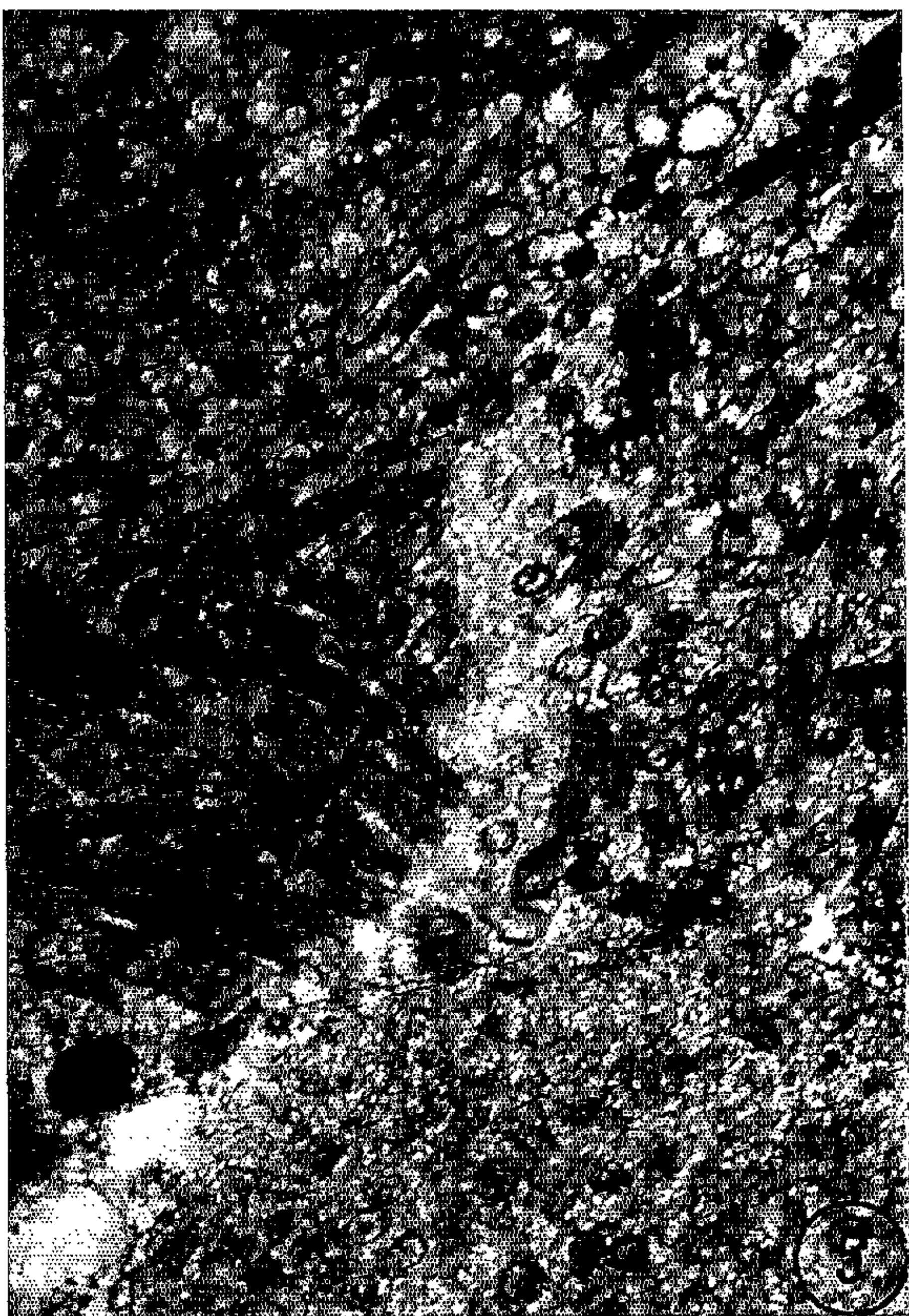
Fig. 2. — Cellules à granulations protidiques du type 1 à cytoplasme rempli de grains de sécrétion denses de grand diamètre (G × 13 750).

Fig. 3. — Cellules à granulations protidiques du type 2 contenant de fines granulations (G × 13 750).


2


3





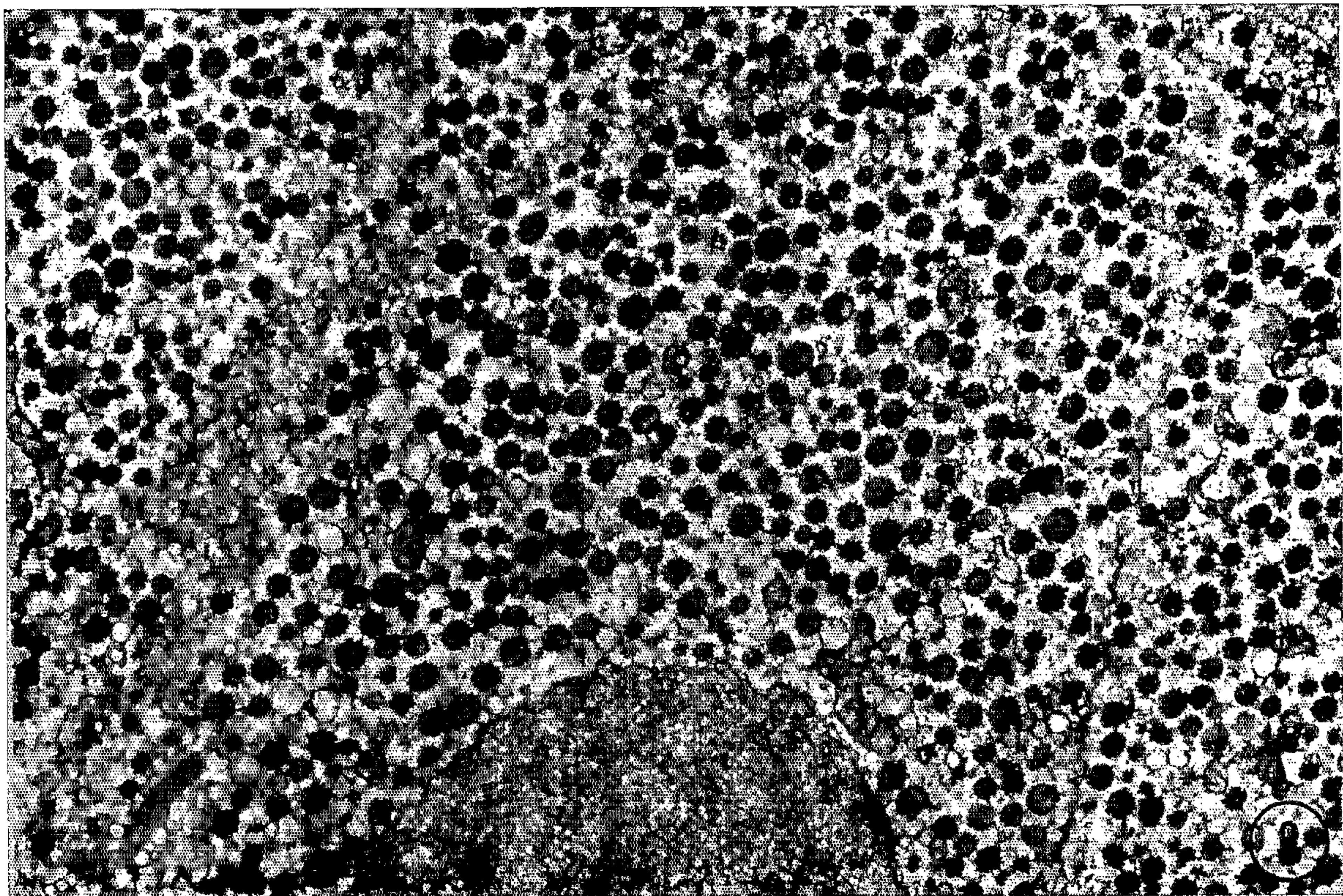


Planche II.

Fig. 4. — Partie d'une cellule à granulations glycoprotidiques du type 1. Noter la présence de grains de sécrétion et de formations multitubulaires entourées d'une membrane simple (G × 13 750).

Fig. 5. — Détail des formations multitubulaires à tubules coupés dans différents plans. Au centre de certains tubules on distingue un processus axial (G × 41 250).

Fig. 6. — Cellule à granulations glycoprotidiques du type 2 en phase de stockage (G × 13 750).

3. Cellules chromophobes. — Il s'agit de cellules contenant un petit nombre de grains de sécrétion qu'il est difficile d'intégrer dans l'une des catégories cellulaires déterminées. Leur zone de Golgi étendue contient des grains en voie de formation. Les petites citernes ergastoplasmiques sont abondantes. Le cytoplasme est dense.

Conclusion. — Cette étude nous a permis de montrer qu'à chaque type cellulaire déterminé au microscope optique correspond une image ultrastructurale bien définie, chez *Triturus marmoratus*, comme nous l'avons antérieurement montré pour d'autres Batraciens et particulièrement chez les Anoures [(8), (9), (10)].

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) D. E. Copeland, *J. Morph.*, 72, 1943, p. 379.
(2) V. Mazzi, *Arch. ital. Anat. Embriol.*, 54, 1949, p. 1.
(3) M. R. Miller et M. E. Robbins, *Anat. Rec.*, 122, 1955, p. 105.
(4) J. N. Dent, *Anat. Rec.*, 141, 1961, p. 85.
(5) R. R. Cardell Jr., *J. Ultrastr. Res.*, 10, 1964, p. 317.
(6) J. Doerr-Schott, *Gen. Comp. End.*, 2, 1962, p. 541.
(7) J. Doerr-Schott, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963 *a*, p. 664.
(8) J. Doerr-Schott, *Gen. Comp. End.*, 3, (2), 1963 *b*, p. 695 (résumé).
(9) J. Doerr-Schott, *Comptes rendus*, 260, 1965 *a*, p. 283.
(10) J. Doerr-Schott, *Comptes rendus*, 260, 1965 *b*, p. 969.

(*Laboratoire de Zoologie et Embryologie expérimentale de la Faculté des Sciences de Strasbourg* et *Département des Applications biologiques du C. R. N., C. N. R. S., 12, rue de l'Université, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

ENDOCRINOLOGIE COMPARÉE. — *Application de la culture organotypique sur milieux artificiels à la discrimination des fonctions endocrines des ganglions cérébroïdes du Lombricien* Eisenia fœtida (*Sav.*). Note (*) de M. **Jean-Jacques Berjon**, présentée par M. Étienne Wolff.

Des fragments de clitellum dorsal prélevés sur des animaux immatures, prématures et mûrs, sont mis en culture, seuls ou associés à des ganglions cérébroïdes d'animaux mûrs.

Ces conditions expérimentales permettent de constater l'existence d'un facteur de turgescence clitellaire et de préciser son mode d'action sur les cellules sécrétrices du tégument de l'animal étudié.

Le clitellum des Lombriciens dont le développement se superpose en partie à celui de l'appareil reproducteur, se présente au moment de la maturité génitale, comme un manchon turgescent et d'allure muqueuse au niveau des segments 25 à 35.

C'est un caractère sexuel somatique, dont Avel [(1), (2)] a montré d'une manière péremptoire que le développement ne dépendait pas de l'activité de l'appareil génital.

Durchon (4) a démontré l'existence d'une hormone cérébrale inhibitrice de l'épitoquie chez les Polychètes; Herlant-Meewis [(5), (6)] a constaté que l'ablation de la chaîne nerveuse provoquait une régression partielle des caractères sexuels somatiques.

Diverses recherches effectuées *in vivo*, notamment par la méthode des greffes de cerveaux fraîchement prélevés, ou de cerveaux préalablement cultivés en milieu artificiel pendant un temps variable (7 à 14 jours), nous ont amené à envisager dans quelles conditions peut être explorée *in vitro* l'action morphogène des sécrétions des ganglions cérébroïdes sur la zone clitellaire présomptive ou complètement différenciée.

Technique expérimentale. — Des animaux à divers stades ont été sélectionnés : 0,06 g, très jeunes; 0,1 à 0,2 g, prématures dont le clitellum n'a pas encore de structure particulière; 0,35 à 0,4 g, animaux mûrs à clitellum turgescent, et histologiquement différencié.

Chez les animaux anesthésiés par le froid à — 10°, afin de conserver en bon état le tégument et les glandes muqueuses, on prélève dorsalement la valeur de trois à quatre anneaux de peau clitellaire ainsi que les musculatures sous-jacentes. Chaque fragment est divisé en trois parties dont l'une est fixée immédiatement au Bouin, la seconde mise en culture seule, sur le milieu synthétique C d'Ét. Wolff et coll. (7), adapté par Berjon, André et Meunier (3), la troisième mise en culture en présence de ganglions cérébroïdes d'animaux mûrs. Les explants sont conservés à 23° pendant 5 à 7 jours au moins. Des cultures ont été entretenues plus longtemps dans les mêmes conditions et ont permis d'observer les résultats rapportés

ci-après. Au total 21 séries ont été effectuées : chaque série comprenant en moyenne 40 explants.

In vivo le clitellum est en tous points semblable au reste du tégument chez les animaux prématures. L'épiderme est unistratifié, composé de cellules à mucus de forme banale, de cellules dites albumineuses, dont le contenu granulaire est fortement coloré par l'hématoxyline chromique. Enfin, on peut observer de petites cellules non différenciées. Cette couche épidermique repose sur une musculature circulaire.

L'épiderme du clitellum mûr devient beaucoup plus important et différencie des éléments cellulaires particuliers; il est pluristratifié et sensiblement divisé en deux parties distinctes; une zone superficielle correspondant en gros à une prolifération en profondeur de l'épiderme, une zone profonde, dite des cellules des colonnettes.

La zone superficielle est constituée par des cellules à mucus de forme allongée ou globuleuse, suivant leur état sécrétoire et par de longues cellules à grains dont le contenu constitué par des sphéroïdes fortement colorables au bleu d'aniline, à l'hématoxyline chromique, possède les mêmes affinités tinctoriales que le produit de sécrétion des glandes albumineuses.

Les cellules des colonnettes qui s'ouvrent à l'extérieur possèdent un cytoplasme abondant, coloré en violet au trichrome Masson, ce qui permet de déceler une structure granulaire dense et extrêmement fine. Ces glandes s'ouvrent à l'extérieur par un col très fin. Le tout, zone superficielle et zone profonde, est soutenu par un tractus conjonctivo-musculaire important et parcouru par des capillaires de gros calibre.

Dans les cultures de clitellum seul, on constate une hypoplasie des glandes à mucus au niveau du clitellum jeune et de tous les éléments sécrétoires du clitellum âgé, à savoir : glandes à mucus diminuant de volume, disparition quasi complète des sphéroïdes des cellules à grains, diminution de volume du contenu des cellules des colonnettes, qui laissent voir entre elles de grandes plages blanches. Par contre, les noyaux de tous les éléments cellulaires sont parfaitement normaux; les tractus conjonctivo-musculaires sont conservés. Ce résultat est obtenu au bout de 4 jours de culture, les fragments explantés depuis 10 jours sont dans un état semblable.

Les cultures de clitellum associées à des cerveaux mûrs ont un aspect voisin de l'aspect normal *in vivo*. Dans tous les cas, l'association *in vitro* du tégument et du cerveau semble stable, sans qu'apparaisse de réaction du type immunologique au niveau de l'un ou de l'autre des fragments cultivés. Les clitellums très jeunes ne présentent pas de modifications perceptibles des structures histologiques tout au long de l'expérience et semblent insensibles à toute action cérébrale. Par contre, les clitellums prématures, bien qu'histologiquement non différenciés, présentent une forte turgescence des glandes à mucus, et ceci d'autant plus qu'elles sont plus près du cerveau associé.

Dans les clitellums âgés associés à des cerveaux, nous observons le maintien des cellules muqueuses, la conservation à peu près normale des cellules à grains, enfin la turgescence importante des cellules des colonnettes dont le contenu a un aspect voisin de la normale.

Ces résultats expérimentaux nous permettent donc de penser que les ganglions cérébroïdes cultivés, gardent toutes leurs potentialités et peuvent même assurer l'évacuation par voie axonale des produits qu'ils élaborent.

Le maintien des structures et du caractère sécréteur des glandes clitellaires (le tégument étant devenu compétent, c'est-à-dire capable de réagir à une stimulation morphogène) suggère que les ganglions cérébroïdes sont le siège de facteurs favorisant les synthèses cellulaires au niveau des différentes couches du clitellum, et par conséquent conditionnent de façon remarquable la turgescence des caractères sexuels somatiques.

(*) Séance du 31 mai 1965.

(1) M. Avel, *Bull. Biol. Fr.-Belg.*, 63, 1929, p. 149-318.
(2) M. Avel, *Les annélides Oligochètes*, in *Traité de Zoologie*, Masson et Cie, Paris, t. V, fasc. 1, 1959, p. 224-470.
(3) J.-J. Berjon, F. André et J.-M. Meunier, *C. R. Soc. Biol.*, 1964 (sous presse).
(4) M. Durchon, *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 11e série, 14, 1952, p. 119-204.
(5) H. Herlant-Meewis, *Ann. Soc. zool. de Belgique*, 87, 1956, p. 151-183.
(6) H. Herlant-Meewis, *Ann. Soc. zool. de Belgique*, 89, 1958, p. 281-336.
(7) Ét. Wolff, K. Haffen, M. Kieny et Ém. Wolff, *J. Embryol. exp. Morph.*, 1, 1953, p. 55-84.

(*Laboratoire d'Histologie,
Département de Cytologie expérimentale et cultures de tissus,
Faculté de Médecine de Bordeaux
et Laboratoire de Zoologie et Physiologie,
Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

TÉRATOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Malformations vertébrales provoquées chez l'embryon de Souris par une irradiation* in utero *aux rayons X*. Note (*) de Mme **Madeleine Novel**, présentée par M. Étienne Wolff.

Une étude de la fréquence des malformations vertébrales induites par les rayons X chez l'embryon de Souris en fonction de leur nature et de leur localisation permet de mettre en évidence la sensibilité différentielle de certaines ébauches vertébrales et costales à un même stade du développement et indépendamment de la dose d'irradiation.

Les divers éléments constitutifs de la colonne vertébrale passent, au moment de leur formation embryonnaire chez la Souris, par des périodes critiques de radiosensibilité. Pour la grande majorité de ces éléments, la période se situe au 10e jour de développement. En irradiant à ce moment les mères gestantes, des doses relativement faibles produisent électivement certaines malformations squelettiques [(1) à (6)]. Il est possible de grouper les anomalies en quelques types principaux, dont on peut estimer la fréquence d'apparition. En analysant de façon précise les rapports existant entre la fréquence de ces différentes aberrations, et leur localisation, il apparaît au niveau du squelette axial un certain régionalisme.

Méthode. — On procède à l'irradiation totale de souris Swiss femelles, le 10e jour après le relevé d'un bouchon vaginal. Les rayons X sont fournis par un appareil Stabilipan, sous 150 kV et 8 mA, avec un filtre de 2 mm Al, et le débit est de 33 r/mn. Dans 10 portées sacrifiées au 18e jour de gestation, 30 embryons ont été prélevés, à raison de 2 à 4 par mère (les autres étant destinés à des examens histologiques et histochimiques), éclaircis à la potasse et colorés à l'alizarine. Cette méthode limite l'observation aux formations osseuses et ne permet pas l'examen du cartilage. Il en résulte une possibilité de confusion entre de réelles absences de pièces squelettiques, et de simples retards d'ossification. Mais ces retards eux-mêmes trahissent déjà une perturbation consécutive à l'action des radiations.

Résultats. — 1° *Anomalies des centres vertébraux* (tableau I). — Pour 300 r, dose la plus fréquemment utilisée, les centres sont touchés dans la proportion de 50 à 80 % suivant le centre. Le long de l'axe céphalocaudal, on voit deux pôles de sensibilité, le premier allant de l'atlas au 4e centre thoracique, le second se situant entre le 9e et le 12e centre thoracique.

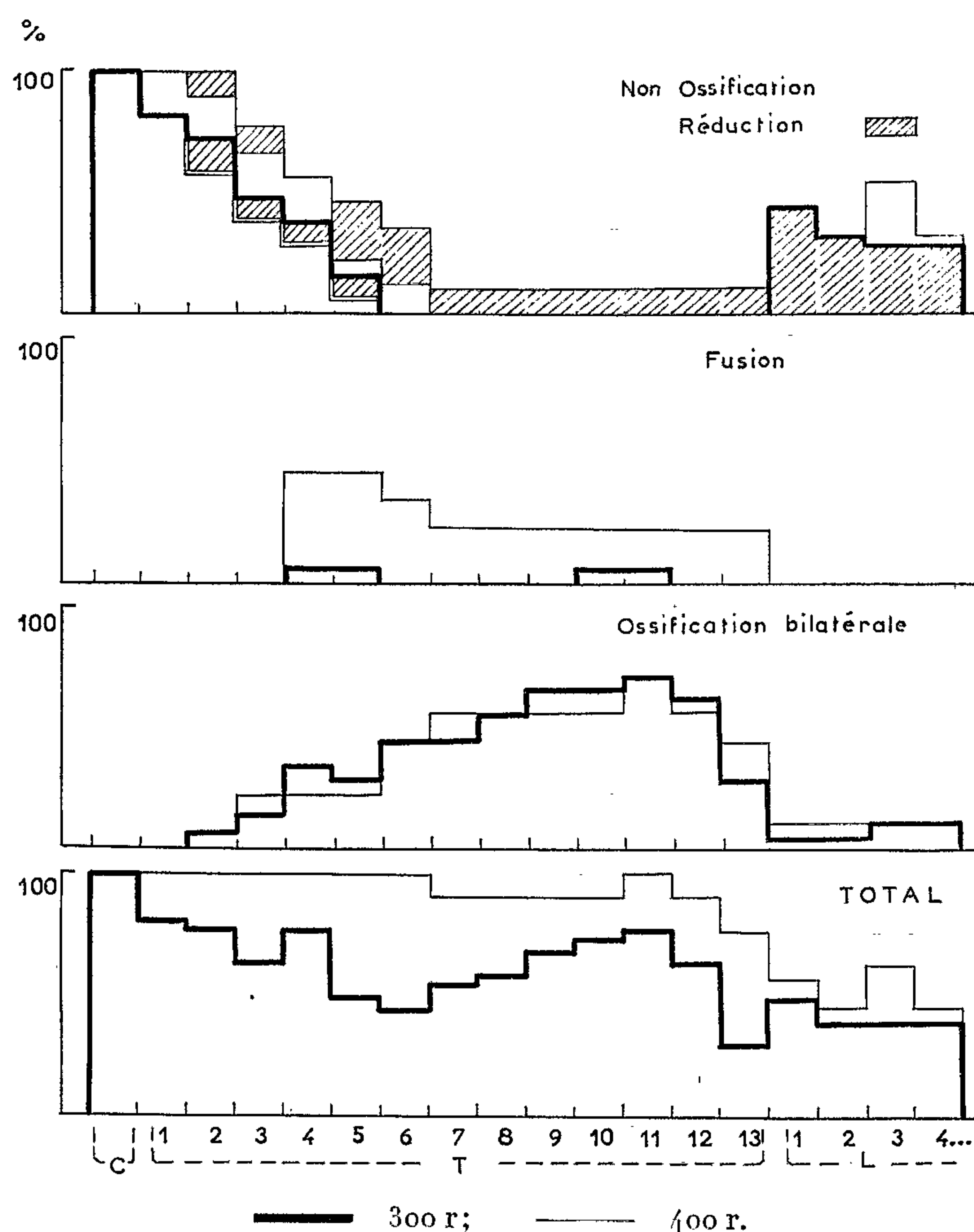
Mais ce ne sont pas les mêmes anomalies qui dominent dans les deux cas. Pour la zone cervicale et thoracique antérieure, ce sont presque uniquement des absences ou des retards d'ossification. Dans la zone thoracique postérieure au contraire, les absences sont nulles et le phénomène majeur est

l'ossification bilatérale. Le 4e centre thoracique forme la charnière, les deux malformations y apparaissent avec des chances égales.

Il semble exister en outre une corrélation entre ces deux types d'anomalies; à l'intérieur d'un même individu elles sont le plus souvent simultanées.

TABLEAU I.

Fréquence des malformations au niveau des centres vertébraux.



300 r; —— 400 r.

C, centres cervicaux; T, centres thoraciques (1, premier centre; 2, deuxième centre, ...); L, centres lombaires

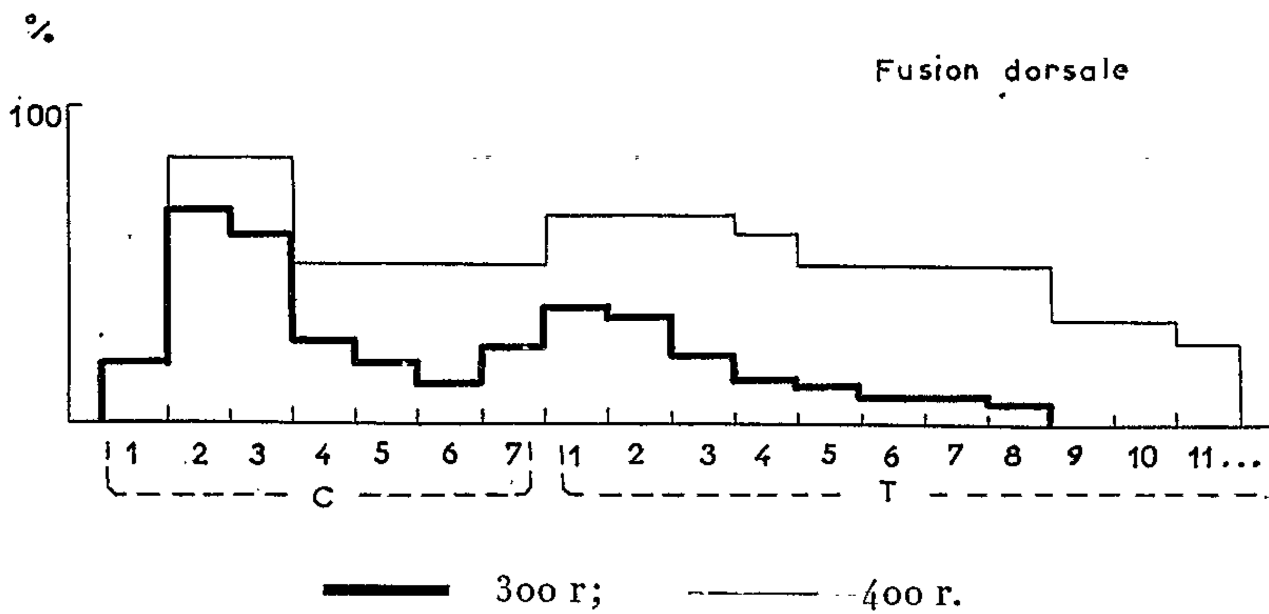
Si l'on augmente la dose (400 r) les deux principales malformations augmentent de fréquence, mais ne s'étendent pas aux autres vertèbres. Il n'en va pas de même du phénomène de fusion entre centres voisins, qui s'accroît et se généralise proportionnellement à la dose.

2° *Anomalies des arcs vertébraux* (tableau II). — Nous ne retiendrons que la malformation la plus caractéristique qui est la fusion entre deux

ou plusieurs arcs adjacents, soit au-dessus, soit au-dessous du procès transverse. L'histogramme de fréquence de la malformation dorsale (tableau II) présente deux sommets : le plus important se situe au niveau des 2e et 3e paires d'arcs cervicaux, l'autre vers la 1re et la 2e paires d'arcs thoraciques. Comme pour les centres, la fusion est accrue par une irradiation plus forte, et s'étend aux autres arcs.

TABLEAU II.

Fréquence des fusions dorsales des arcs vertébraux.



300 r; ——— 400 r.

C, arcs cervicaux (1, première paire; 2, deuxième paire, ...); T, arcs thoraciques.

3° *Anomalies des côtes* (tableau III). — Contrairement à ce qui se passe pour les corps vertébraux, les divers types d'anomalies sont rarement simultanés chez un même individu. D'autre part, pour les trois principales, fusion, interruption au-delà du tubercule et angulation, la distribution ne paraît pas être fonction de la situation « topographique », aussi n'avons-nous pas étudié chaque paire de côtes individuellement.

La présence d'une paire surnuméraire ou l'absence d'une ou plusieurs paires de côtes semblent au contraire se produire préférentiellement aux extrémités.

TABLEAU III.

Malformations des côtes.	Pourcentage d'animaux atteints.
Absence d'une côte intermédiaire	4
Absence de la première paire	14
Absence de la dernière paire	10
Présence d'une côte surnuméraire	4
Fusion	34
Interruption au-delà du tubercule	55
Côtes anguleuses, flexueuses	62
Embryons présentant au moins une anomalie	86

Discussion. — Nos résultats sont, pour leur majeure partie, proches de ceux de Russell [(4), (5)]. De même Murakami (6) étudiant de façon globale les malformations vertébrales obtenues avec 200 r, observe deux zones distinctes de radiosensibilité, la zone postérieure étant la plus importante. Cependant une divergence importante apparaît avec les résultats consignés ici : en effet il n'observe pratiquement pas d'anomalies dans la zone intermédiaire (3e cervicale à 5e thoracique). On peut penser qu'il n'a pas pris en considération des déficiences telles qu'absences ou retards d'ossification, et qu'il a observé essentiellement des ossifications bilatérales et des réductions.

Parmi les malformations vertébrales, une étude analytique montre que la réponse n'est pas la même suivant la localisation, et que certaines zones sont le siège préférentiel de certaines malformations. Le fait que l'accroissement de la dose, exception faite de la fusion et de la réduction, ne déplace pratiquement pas la répartition des anomalies, conduit à penser que cette susceptibilité différentielle n'est pas simplement une question de seuil de radiosensibilité. En outre, les derniers centres thoraciques étant plus souvent touchés que les centres moyens, et les premiers arcs thoraciques plus souvent aussi que les derniers arcs cervicaux, on ne peut incriminer seulement un progressif retard de développement en direction céphalo-caudale.

Les anomalies costales qui consistent en l'absence de la première ou de la dernière paire de côtes, ou en la présence d'une côte surnuméraire, sont rares au 10e jour, surtout pour 300 r, ce qui laisse supposer que leur maximum de sensibilité n'est pas atteint ce jour-là. Leur existence revêt cependant une certaine importance car elle trahit un déplacement de la frontière thoraco-cervicale ou thoraco-lombaire. Or, si le déplacement de cette dernière a été observé par Russell (« anterior shift ou posterior shift of thoraco lumbar border »), celui de la frontière cervicale ne l'a pas été. D'autre part, Murakami (6) l'a observé en direction antérieure par présence d'une côte sur le 7e centre cervical, dans sa souche CF_1. Nous l'observons en position postérieure (absence de la 1re paire de côte), et l'on peut peut-être penser que c'est une particularité de la souche Swiss.

(*) Séance du 31 mai 1965.

(1) T. T. Job, G. J. Leibold et H. A. Fitzmaurice, *Amer J. Anat.*, 56, 1935, p. 97-117.
(2) J. Warkany et E. Schraffenberger, *Amer. J. Roentgenol.*, 57, 1947, p. 455-63.
(3) J. Wilson, *J. Cell. Compar. Physiol.*, 43, Suppl. 1, 1954, p. 11-27.
(4) L. B. Russell et W. L. Russell, *J. Cell. Compar. Physiol.*, 43, Suppl. 1, 1954, p. 103-247.
(5) L. B. Russell, *J. Exp. Zool.*, 131, 1956, p. 329-390.
(6) U. Murakami et Y. Kameyama, *J. Emb. Exp. Morph.*, 12, 1964, p. 841-850.

(Laboratoire de Biologie, Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, Villeurbanne.)

ÉTHOLOGIE. — *Utilisation du cobalt 60 pour le marquage des Serpents.* Note (*) de MM. **Guy Naulleau** et **Guy Courtois**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Au cours de ces dix dernières années, les techniques de marquage des Vertébrés à l'aide d'isotopes radioactifs se sont multipliées. Différentes expériences ont été réalisées chez les Poissons [2] et les Mammifères. A propos de ces derniers, A. G. Johanningsmeier et C. J. Goodnight [1] ont utilisé l'iode 131, en solution dans du sulfate de sodium, chez *Microtus pennsylvanicus.* Les doses employées étaient de 0,5 mCi par animal. Goodfrey (1954) cité par les deux auteurs précédents a utilisé des fragments métalliques de cobalt 60 chez *Microtus agrestis.*

A notre connaissance, chez les Reptiles, ou tout au moins chez les Serpents, il n'y a pas eu d'essais de marquages analogues. Notre méthode de marquage au cobalt 60 a été utilisée chez *Vipera aspis* dans la nature. Elle permet de localiser très bien les Vipères. Par ailleurs [3], une technique de marquage individuel, visuel (bague colorée) nous permettait d'identifier facilement les Serpents.

Technique utilisée. — Avant de penser à utiliser directement un fil métallique de cobalt 60, il nous fallait voir comment les Vipères réagissaient à la présence d'un fragment de fil métallique banal inactif. Nous avons procédé à des expériences en utilisant la technique que nous envisagions d'appliquer avec les isotopes radioactifs. Des fragments de 1 cm de long, de fil métallique étamé de 5/10 de millimètre de diamètre, ont été insérés sous-cutanés, dorsalement dans la queue des Vipères, à l'aide d'une aiguille hypodermique. Les Vipères ainsi traitées conservaient bien les fragments de fil métallique.

Choix de l'élément marqué. — Cette méthode devait nous permettre de localiser les Vipères marquées tant en surface pour l'étude de leurs déplacements que dans le sol lorsque les Vipères sont dans leurs abris ou pendant l'hivernage.

Nous avons choisi le cobalt 60 pour les raisons suivantes :

— c'est un émetteur de rayonnement γ dur (1,17 à 1,33 MeV), donc de pouvoir de pénétration élevé;

— sa période est de 5,27 années.

Ceci nous permet d'utiliser les activités relativement faibles.

Nous avons employé le cobalt 60 sous forme de fil métallique de même diamètre (5/10 mm) que celui des fils utilisés pour étudier la tolérance de ces corps étrangers chez les Vipères et selon la même technique. N'ayant aucune donnée sur les doses léthales chez les Vipères, nous avons, au début, utilisé des doses différentes pour pouvoir employer ensuite la plus favorable.

Avant d'expérimenter dans la nature, nous avons fait quelques essais au laboratoire. Dans la nature, au cours de l'année 1964, nous avons marqué 59 Vipères (39 ♂ et 20 ♀) avec des fragments de fil de ^{60}Co de 0,25, 0,50 et 1 cm de longueur et de 14, 90 μCi et 0,5 et 1 mCi d'activité. Les Vipères étaient marquées sur place et relâchées immédiatement au même endroit. Les Serpents étaient retrouvés à l'aide d'un détecteur à scintillation, portatif. La détection des Vipères est d'autant plus facile que l'activité qu'elles portent est grande. Mais la localisation précise des Vipères est plus aisée avec des doses moindres.

Répercution de ce marquage radioactif chez les Vipères. — *a. Vipères marquées avec une dose de* 14 μCi. — Dans certains cas, rien ne permet extérieurement de localiser la bague, la peau est tout à fait normale. Dans d'autres, il peut apparaître une légère cicatrice au niveau de la marque.

b. Vipères marquées avec une dose de 90 μCi. — Les nécroses locales sont plus fréquentes. Elles se manifestent par une croûte cicatricielle sur la peau le long de la bague laissant deviner exactement l'emplacement de celle-ci. Avec ces deux doses (14 et 90 μCi), les nécroses sont réduites au contact de la marque et la localisent. En général, les mues s'effectuent normalement laissant la nécrose durcir en place. Cependant, par des mues répétées, la nécrose peut être entraînée avec la marque radioactive sous-jacente.

Les causes favorables à cette perte des marques proviennent probablement de leur longueur (1 cm) et de leur situation sous-cutanée.

c. Vipères marquées avec des doses de 0,5 *et* 1 mCi. — Les manifestations sont identiques pour les deux doses, mais peuvent apparaître un peu plus vite pour 1 mCi. La nécrose est beaucoup plus étendue que précédemment. Elle est visible tout autour de la queue sur une largeur de 1 cm de part et d'autre de la marque radioactive. Cette nécrose se manifeste d'abord par un changement de couleur de la peau qui reste souple, environ 1 mois et demi après le marquage. Puis, cette partie de peau durcit jusqu'à former un anneau très dur et résistant autour de la queue. La nécrose peut même gagner la partie distale de la queue qui se durcit et s'assèche.

La chair au contact de la bague radioactive présente une couleur blanche. Elle est plus ou moins durcie tandis qu'aux alentours elle paraît normale.

Survie et biologie de ces Vipères marquées. — *a. Vipères marquées aux doses de* 14 *et* 90 μCi. — Elles se nourrissent et muent normalement. Il ne semble pas que ces doses aient une grande répercussion sur la vie des Vipères tout au moins pendant la durée de nos observations. Nous n'avons constaté aucune mortalité chez les Vipères suivies pendant 7 mois, ni parmi les sept retrouvées en hivernage, 9 mois après le marquage. Les Vipères sont en général en bon état apparent identique à celui des Vipères normales.

Au point de vue reproduction, nous n'avons pas de données précises, mais ces doses ne semblent pas perturber les phénomènes sexuels.

b. Vipères marquées aux doses de 0,5 *et* 1 mCi. — Jusqu'à l'apparition de l'anneau dur de peau nécrosée dans la région de la bague radioactive, les Vipères muent et se nourrissent normalement. Puis, la mue s'effectue bien, mais au lieu de se briser au niveau de la marque colorée (comme c'est le cas habituellement), elle se brise au niveau de la nécrose.

Des 8 Vipères marquées avec 0,5 mCi, un mâle a été suivi pendant 2 mois. Une femelle a perdu sa bague que nous avons retrouvée. Une autre femelle était encore vivante 6 mois après le marquage, mais portait la nécrose caractéristique. Les 5 autres Vipères sont mortes après des temps variant de 2 mois et 4 jours à plus de 6 mois (*voir* tableau).

Temps séparant le marquage radioactif (avec des doses de 0,5 et 1 mCi) *de la mort des Vipères.*

Aspics marqués.	Doses radioactives (mCi).	Durée séparant le marquage de la mort.
♂ I	0,5	3,5 mois
♂ II	0,5	5 »
♂ III	0,5	Plus de 6 mois
♀ IV	0,5	4 mois et 5 jours
♀ V	0,5	2 » 4 »
♂ VI	1	Plus de 6 mois
♂ VII	1	4 mois
♂ VIII	1	3 mois et 12 jours
♀ IX	1	3 mois
♀ X	1	3 mois et 18 jours
♀ XI	1	3 mois

Les 6 Vipères marquées avec 1 mCi sont toutes mortes à des temps variant de 3 à plus de 6 mois (*voir* tableau). Jusqu'à leur mort, la plupart des Vipères restent actives et leur état est apparemment bon. Généralement, les Vipères étaient trouvées mortes la gueule ouverte.

Deux femelles mortes (une marquée à 0,5 mCi, l'autre à 1 mCi) étaient gestantes. Nous n'avons pas étudié en détail les embryons en cours de développement, mais ils paraissaient normaux.

Nous avons examiné 2 Vipères mortes (une femelle marquée à 0,5 mCi et un mâle à 1 mCi). Nous avons enregistré une certaine activité au contact de leur corps. Elle ne peut être attribuable qu'à du ^{60}Co entraîné par le sang et éventuellement fixé par certains organes irrigués. On pourrait ainsi expliquer la forte activité observée chez les deux animaux, à une vingtaine de centimètres de la tête. D'après nos calculs, on peut estimer à 1 μCi la quantité de ^{60}Co présente à cet endroit.

Cette hypothèse du transport du ^{60}Co est corroborée par le fait que nous avons trouvé des crottes radioactives (2 600 à 2 900 c/s au contact, avec un bruit de fond de 200 c/s). Un tel inconvénient peut probablement

être évité en protégeant l'aiguille par une capsule ou un film métallique inactif.

La découverte de ces crottes radioactives, analogues aux crottes normales, témoigne d'une digestion et assimilation normales des proies ingérées.

Considération sur les doses reçues. — Si l'on considère que l'ionisation spécifique du ^{60}Co est de 1,35 r/h à 1 m, on peut faire quelques estimations sur les doses reçues lorsque l'activité est maximale (1 mCi).

— Dans le centimètre cube entourant la marque radioactive, la dose intégrée reçue pendant 100 jours est de l'ordre de 30 000 r, bien suffisante à expliquer les nécroses observées.

— A une distance de 3 cm de cette zone, où des organes sensibles peuvent être situés lorsque la Vipère est enroulée, la dose intégrée pendant la même période est de l'ordre de 3 500 r et de 300 pour les tissus situés à 10 cm. Ces doses peuvent être comparées à la dose léthale de l'Homme estimée à 400 r en moyenne.

Discussion et conclusion. — Ces premiers essais de marquage des Serpents à l'aide d'isotopes radioactifs montrent que cette méthode, associée à une autre, peut rendre de grands services pour des études dans la nature où l'on doit repérer des Vipères déjà marquées.

L'emploi de différentes doses nous a montré que des doses de 0,5 et 1 mCi sont léthales en général à partir de 3 mois après le marquage.

La dose de 14 μCi nécessite une prospection beaucoup plus minutieuse même en surface.

La dose de 90 μCi semble une dose bien adaptée aux observations assez longues (des Vipères ont été retrouvées en hivernage, 9 mois après le marquage, en parfait état). La détection est bonne en surface et réalisable jusqu'à 0,50 m dans le sol.

Il semble que la longueur optimale des bagues à employer soit de 0,50 cm. Ces premiers essais de marquage radioactifs nous ont apporté des renseignements intéressants sur l'application de cette technique aux Serpents.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) A. G. Johanningsmeier et C. J. Goodnight, *Science*, 138, n° 3.537, 1962, p. 147-148.

(2) V. S. Kirpitchnikov, A. N. Stetovidov et A. N. Trochine, *Dokl. Akad. Naouk.*, *S. S. S. R.*, 3, n° 1, 1956, p. 221-224.

(3) G. Naulleau, *Vie et Milieu*, 1965 (sous presse).

(*Laboratoire de psychophysiologie, Faculté des Sciences, rue Sainte-Catherine, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

BIOLOGIE PHYSICOCHIMIQUE. — *Isolement et propriétés physicochimiques d'α_2-macroglobuline du sérum de Porc.* Note (*) de Mmes **Yvette Jacquot-Armand**, **Marthe Péry** et Mlle **Sylvanie Guinand**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Une macroglobuline α_{2M} a été isolée du sérum de Porc par deux méthodes différentes. Les constantes physicochimiques (point isoionique, coefficient de sédimentation, poids moléculaire, paramètres rotatoires et coefficient d'extinction à 280 mμ) permettent de la caractériser et de la comparer aux autres macroconstituants isolés des sérums d'espèces différentes.

Le sérum de Porc contient environ 90 g de protéines par litre parmi lesquelles 4 à 5 g sont des macroconstituants.

Nous avons séparé, par électrophorèse préparative sur rideau, deux fractions dont l'une contient une γ-macroglobuline et l'autre une α_2-macroglobuline. Ce dernier constituant est nettement plus abondant que le

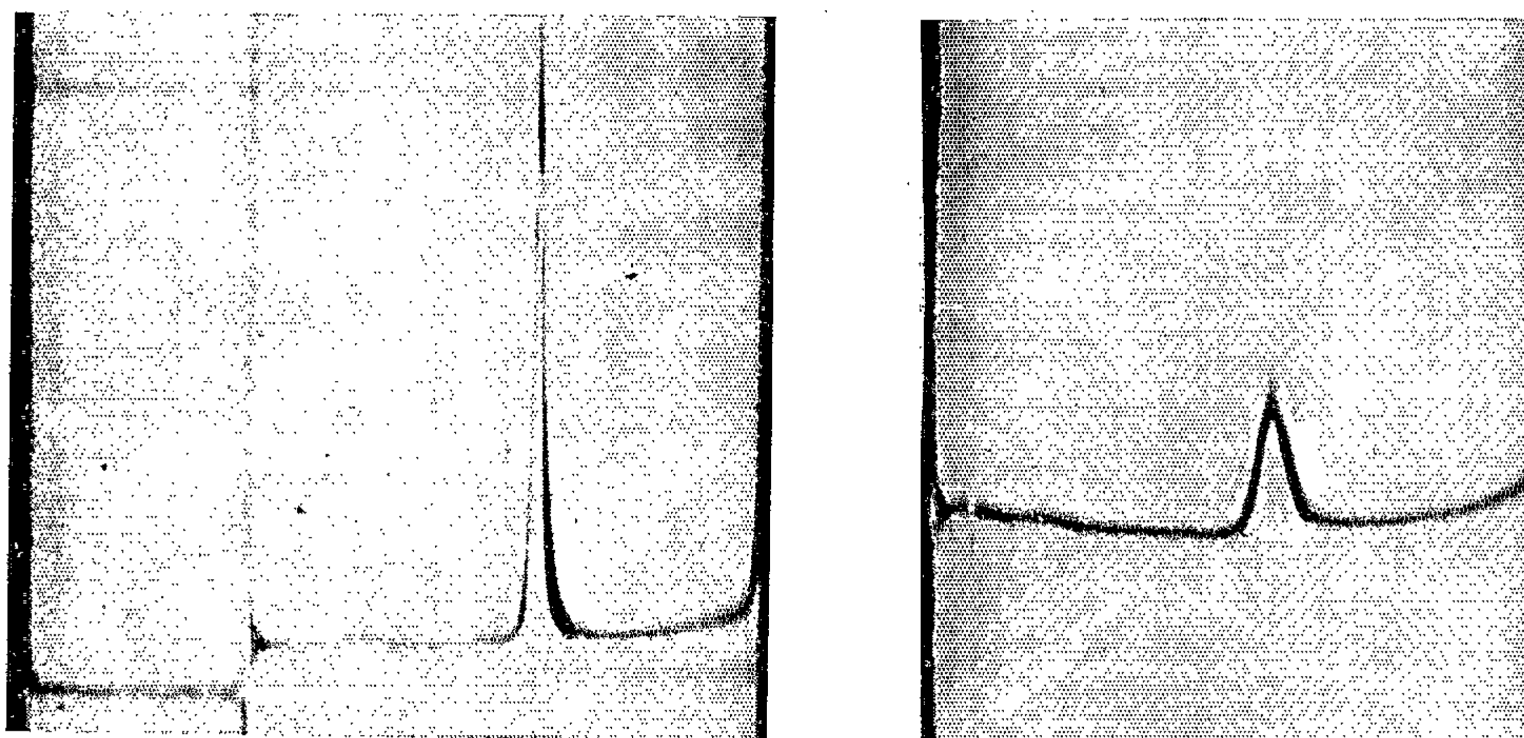


Fig. 1. — Diagramme d'ultracentrifugation de l'α_{2M} de Porc.
T = 20°C; vitesse : 59 780 t/mn; photos prises au temps t = 21 mn.
F_{385} isolé par U. C. préparative, c = 11,8 mg/ml; cuve 3 mm.
F_{401} isolé par Biogel P 300, c = 3,5 mg/ml; cuve 12 mm.

premier; nous avons réussi à l'isoler des autres globulines plus légères qui ont la même mobilité électrophorétique α_2, par deux types de méthodes.

L'une de ces méthodes est basée sur l'ultracentrifugation dans deux milieux de densité différente, suivant la technique de Koenig [1] : les protéines en solution dans un tampon phosphate ($\mu = 0,15$, pH 7,3, $d = 1,009$) doivent traverser une solution saline plus dense et dépourvue de protéine (même tampon phosphate additionné de K_2SO_4, $d = 1,08$).

Au bout de 6 h de centrifugation à 143 000 g, les macroconstituants sont rassemblés dans la partie inférieure des tubes alors que les molécules de coefficient de sédimentation moins élevé, se trouvent dans la couche surnageante.

On recueille la macroglobuline sous la forme d'une pellicule gélatineuse déposée au fond des tubes. Il suffit de la dissoudre dans le tampon phosphate expérimental ($\mu = 0,15$) et de la débarrasser de l'excès de sels par dialyse. Nous avons pu reprendre la couche inférieure du liquide surnageant enrichie en macroconstituants (teneur de l'ordre de 50 %) pour la soumettre à une nouvelle purification.

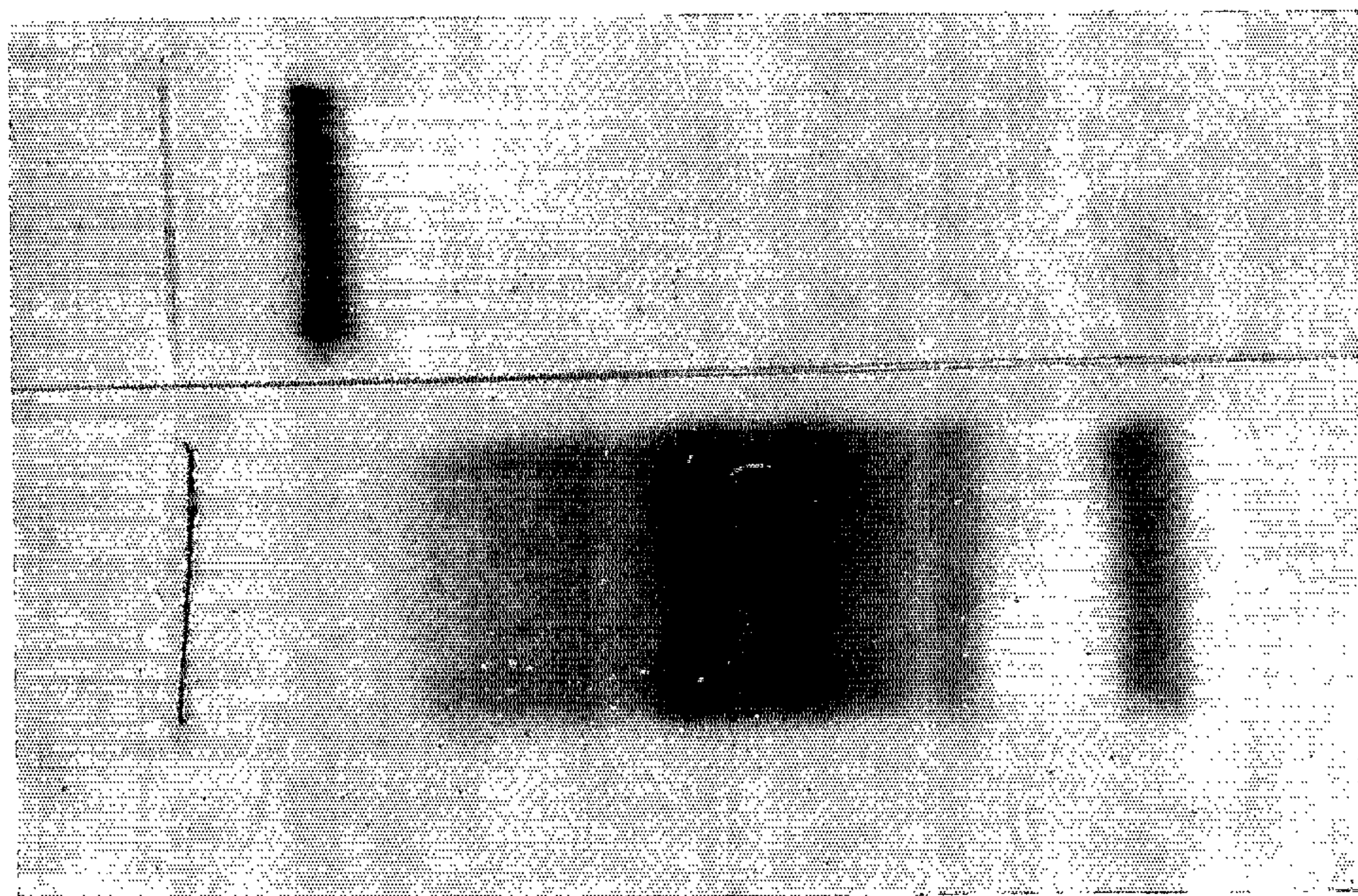


Fig. 2. — Électrophorèse en gel acrylamide à pH 8,8.
E = 750 V; durée : 2 h
Haut : α_{2M} de Porc isolée par U. C. préparative.
Bas : Solution surnageante.

Dans l'autre méthode nous avons utilisé le principe du tamis moléculaire à travers un gel de polyacrylamide (Biogel P 300). La protéine, isolée dans les premiers tubes d'élution, est concentrée sous pression réduite et dialysée contre le tampon expérimental.

Quel que soit le mode de préparation, nous avons obtenu une protéine homogène comme le montrent les diagrammes d'ultracentrifugation analytique à pH 7,3 (*fig.* 1) et le cliché d'électrophorèse en gel d'acrylamide (tampon tris, pH 8,8, coloration au noir amidé). On constate la présence d'une seule bande, proche du point d'insertion (*fig.* 2). Dans les mêmes

conditions mais en utilisant comme support le gel d'amidon nous avons décelé la présence de deux bandes. Ce phénomène avait déjà été observé pour l'α_1-macroglobuline de Rat purifiée ([2]). Nous pensons que l'existence de ces deux bandes peut provenir d'une interaction entre la glycoprotéine et l'amidon.

Nous avons déterminé quelques caractères physicochimiques de cette α_2-macroglobuline de Porc.

1° Le point isoionique, mesuré sur la protéine en solution après dialyse exhaustive contre l'eau bidistillée, a la valeur $p_i = 5{,}4$; d'autres mesures faites sur cette protéine dans une solution de NaCl 0,1 M ont donné une valeur très voisine (5,35).

2° Le coefficient de sédimentation a été calculé pour plusieurs préparations de la protéine pure à des concentrations comprises entre 2 et 12 mg/ml :

$$s^0_{20,w} = 19{,}1\,S.$$

Dans cette zone de concentrations la variation $s = f(c)$ est linéaire et, si l'on exprime c en milligrammes par millilitre, la pente de la droite est égale à 0,3.

3° Le poids moléculaire a été déterminé par la méthode de diffusion de la lumière au moyen d'un appareil construit au laboratoire, permettant des mesures sur de faibles volumes de solution ([3]). La valeur moyenne obtenue sur trois échantillons est de $M = 960\,000 \pm 20\,000$.

4° Le pouvoir rotatoire spécifique, mesuré à la longueur d'onde 546 mμ a pour valeur $51° \pm 2$. L'étude de la dispersion rotatoire, pour des longueurs d'onde de 546 à 313 mμ, montre que la loi de Drude est vérifiée; la valeur de $\lambda_c = 230 \pm 2$ mμ correspond à un taux en hélice de 12 % dans la molécule; d'après ces paramètres rotatoires, la structure secondaire semble analogue à celle d'une protéine compacte comme la trypsine par exemple ([4]); mais si l'on compare les valeurs du λ_c à celles qui ont été trouvées pour la γ_{1M} humaine : 200 mμ ([5]) et 180 mμ ([6]), on voit que la structure de ces macroglobulines est assez différente.

Ces caractères distinctifs entre α et γ-macroglobulines se retrouvent quant à la solubilité dans l'eau et le coefficient d'extinction dans l'ultraviolet. Dans le cas de l'α-macroglobuline de Rat ou de Porc nous avons trouvé un coefficient d'extinction à 280 mμ rapporté au poids sec de la protéine : $E^{\%}_{cm}$ 10. Nous avons également entrepris une étude du rapport tyrosine/tryptophane, d'après la méthode de Goodwin et Morton ([7]), et trouvé les valeurs 3,6 et 3,4 alors que, pour la γ_{1M} humaine, ce rapport est égal à 2,4.

En résumé l'α_2-macroglobuline de Porc présente des caractères physicochimiques qui l'apparentent à l'α_{2M} humaine ([8]) et l'α_{1M} de Rat [([2]), ([9])], mais sa structure semble assez différente de celle de la γ_M humaine.

(*) Séance du 31 mai 1965.

([1]) F. Koenig, J. K. Palmer et C. J. Likes, *Science*, 128, 1958, p. 533.
([2]) Y. Jacquot-Armand, G. A. Boffa et J. M. Fine, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 590.
([3]) S. Guinand et J. Tonnelat, *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 276.
([4]) A. d'Albis, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2341.
([5]) B. Jirgenson, *Arch. Biochem. Biophys.*, 89, 1960, p. 48.
([6]) S. Guinand, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4294.
([7]) T. W. Goodwin et R. A. Morton, *Biochem. J.*, 40, 1946, p. 628.
([8]) M. Schonenberger, R. Schmidtberger et H. E. Schultze, *Z. Naturforsch.*, 13*b*, 1958, p. 761.
([9]) G. A. Boffa, Y. Jacquot-Armand et J. M. Fine, *B.B.A.*, 86, 1964, p. 511.

(Laboratoire de Biologie physicochimique,
Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.)

BIOCHIMIE. — *Les iodoprotéines thyroïdiennes* 12 S, 19 S *et* 27 S *chez divers Mammifères et leur signification physiologique.* Note (*) de MM. **Gaetano Salvatore**, **Luigi Sena**, **Italo Covelli** et Mme **Marisa Salvatore**, présentée par M. Jean Roche.

Les extraits thyroïdiens de 13 espèces de Mammifères renferment en proportions diverses des iodoprotéines du type de la thyroglobuline (12 S, 19 S et 27 S). 12 S n'a été mis en évidence que chez le Cobaye. La thyroglobuline (19 S) représente plus de 80 % des iodoprotéines totales. 27 S est un constituant physiologique de la glande de toutes les espèces. Son taux a pu être relié à certains critères morphologiques de l'activité thyroïdienne.

Les iodoprotéines thyroïdiennes présentent une hétérogénéité décelée par ultracentrifugation. En dehors d'un constituant fortement majoritaire de 19 S (thyroglobuline), Seed et Goldberg ont envisagé l'existence transitoire d'un composé de 12 S, susceptible de correspondre à un précurseur du précédent ([1]). Cette fraction a été mise en évidence par Fontaine et Lachiver, principalement chez le Lérot ([2]). Une iodoprotéine de 27 S, de poids moléculaire égal à 1 250 000 a été récemment décelée, avec des traces de 32 S ([3]), et purifiée ([4]). On peut donc considérer qu'il existe une famille d'iodoprotéines thyroïdiennes dont la solubilité, la mobilité électrophorétique et, probablement, la structure primaire sont identiques; toutes paraissent représenter des polymères d'une même subunité. Nous avons poursuivi des recherches sur l'ultracentrifugation des protéines thyroïdiennes solubles de 13 espèces de Mammifères et sur la signification physiologique de leurs différentes fractions.

Des extraits (0,1 M KCl, pH 7,4) de corps thyroïdes provenant de 13 espèces de Mammifères ont été étudiés par ultracentrifugation analytique (Spinco) et l'on trouvera dans le tableau I les résultats obtenus, déterminés par planimétrie à partir des diagrammes d'ultracentrifugation, dont certains sont représentés dans la partie gauche des figures 1 et 2. Les valeurs reportées, très voisines d'un animal à l'autre pour 19 S, sont des moyennes dans le cas de celle-ci; elles correspondent à des valeurs limites pour 12 S et 17 S.

Le constituant 19 S est toujours le plus abondant (86 à 100 %), 12 S n'a été caractérisé avec certitude — dans les conditions adoptées, où 19 S ne peut pas se dissocier — que chez le Cobaye, et à l'état de traces chez le Lapin. 27 S a été mis en évidence dans toutes les espèces étudiées, sauf chez l'Ane et le Cheval; il présente des variations individuelles particulièrement grandes chez le Chat, le Mouton et le Porc.

Une relation manifeste a été observée dans ces trois espèces entre la teneur en iodoprotéine 27 S des extraits thyroïdiens et certains aspects

TABLEAU I.

Répartition des thyroglobulines entre les fractions 12 S, 19 S *et* 27 S, *dans diverses espèces de Mammifères.*

Espèces animales et nombre d'essais.	% d'iodoprotéine 12 S.	19 S.	27 S.
Equus caballus, Cheval (11)	–	~100	
Equus asinus, Ane (5)	–	~100	
Oryctolagus cuniculus, Lapin (6)	<2	96	2-3
Cavia porcellus, Cobaye (6)	11-16	82	3-4
Canis familiaris, Chien (2)	–	95	5-6
Felis catus, Chat (5)	–	91	5-12
Rattus norvegicus, Rat (8)	–	92	7-8
Maccaca mulatta, Macaque (4)	–	92	7-9
Homo sapiens, Homme (2)		91	8-9
Bos taurus, Bœuf (12)	–	91	8-10
Capra sp., Chèvre (4)	–	90	10-11
Sus crofa, Porc (13)	–	88	8-15
Ovis sp. Mouton (8)		86	11-17

morphologiques de la glande liés à l'activité thyroïdienne, que révèle l'examen histologique des coupes de glande, comme en témoignent les exemples reproduits sur les figures 1 et 2 et les données rassemblées dans le tableau II.

TABLEAU II.

Pourcentage de 27 S (% *des iodoprotéines totales*) *de l'extrait thyroïdien, hauteur moyenne de l'épithélium folliculaire et diamètre moyen du follicule du corps thyroïde de porcs, moutons, chats* (*valeurs moyennes déterminées sur* 200 *follicules*).

Espèce animale.		% de 27 S.	Hauteur moyenne (μ) des cellules épithéliales.	Diamètre des follicules (μ) moyennes.	extrêmes.
Porc.	A	8,9	4,40	295	180-480
	B	14,3	4,80	125	70-220
	C	14,9	4,91	108	80-160
Mouton.	A	11,2	4,62	99	52-184
	B	15,2	4,25	66	35-84
	C	16,9	4,39	39	22-58
Chat.	A	5,2	5,06	61	40-96
	B	12,0	5,81	43	21-80

EXPLICATION DES PLANCHES.

Fig. 1. — Diagrammes d'ultracentrifugation (16 et 20 mn; 56 100 t/mn; concentration en protéines : 0,6 %; angle de barre : 60°; sédimentation de gauche à droite, $t = +16°C$) et coupes histologiques (hématoxyline-éosine) de corps thyroïde de deux porcs. Teneurs en 27 S de l'extrait thyroïdien, *en haut :* 8,9 % des iodoprotéines totales, *en bas :* 14,9 %.

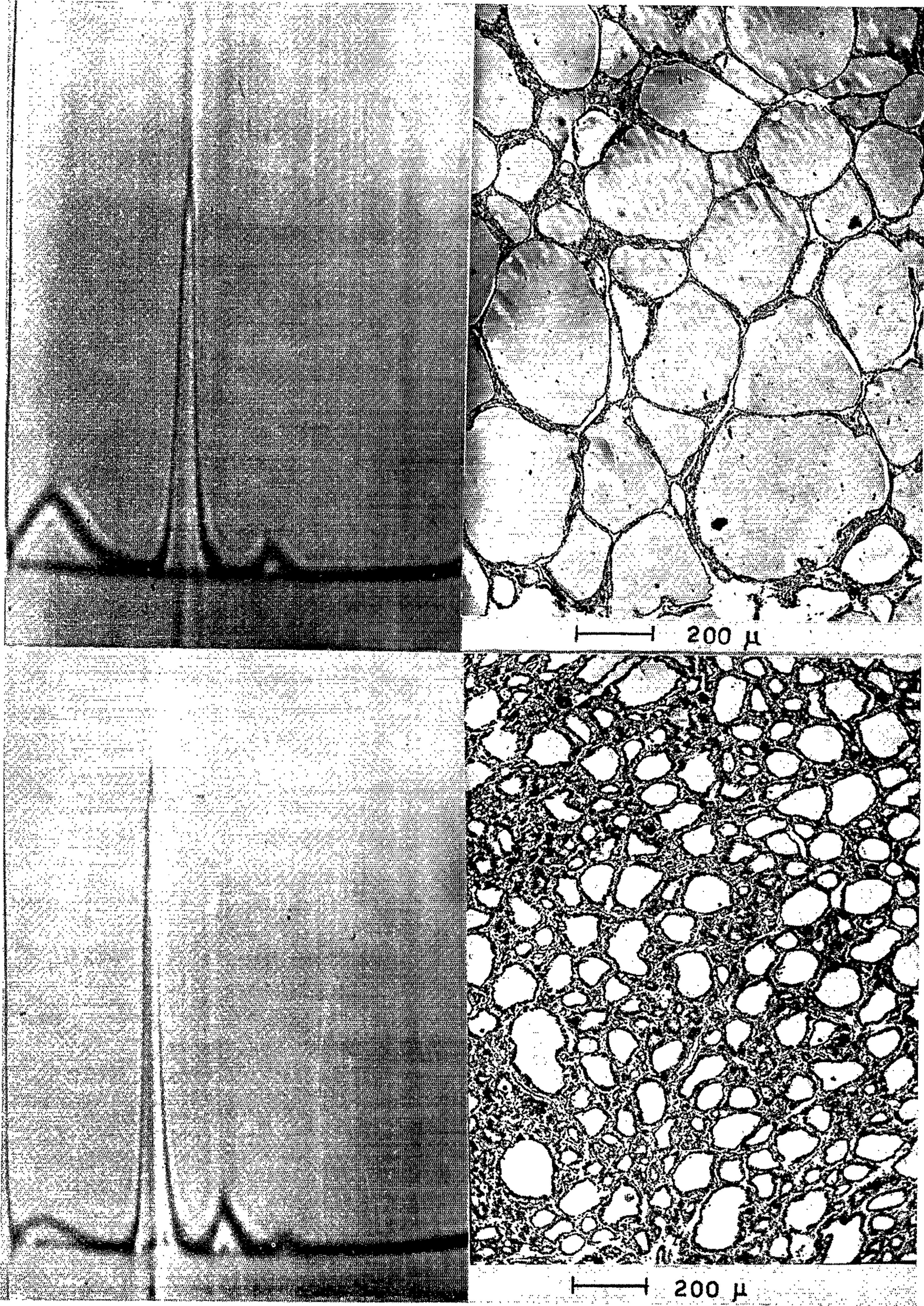


Fig. 1.

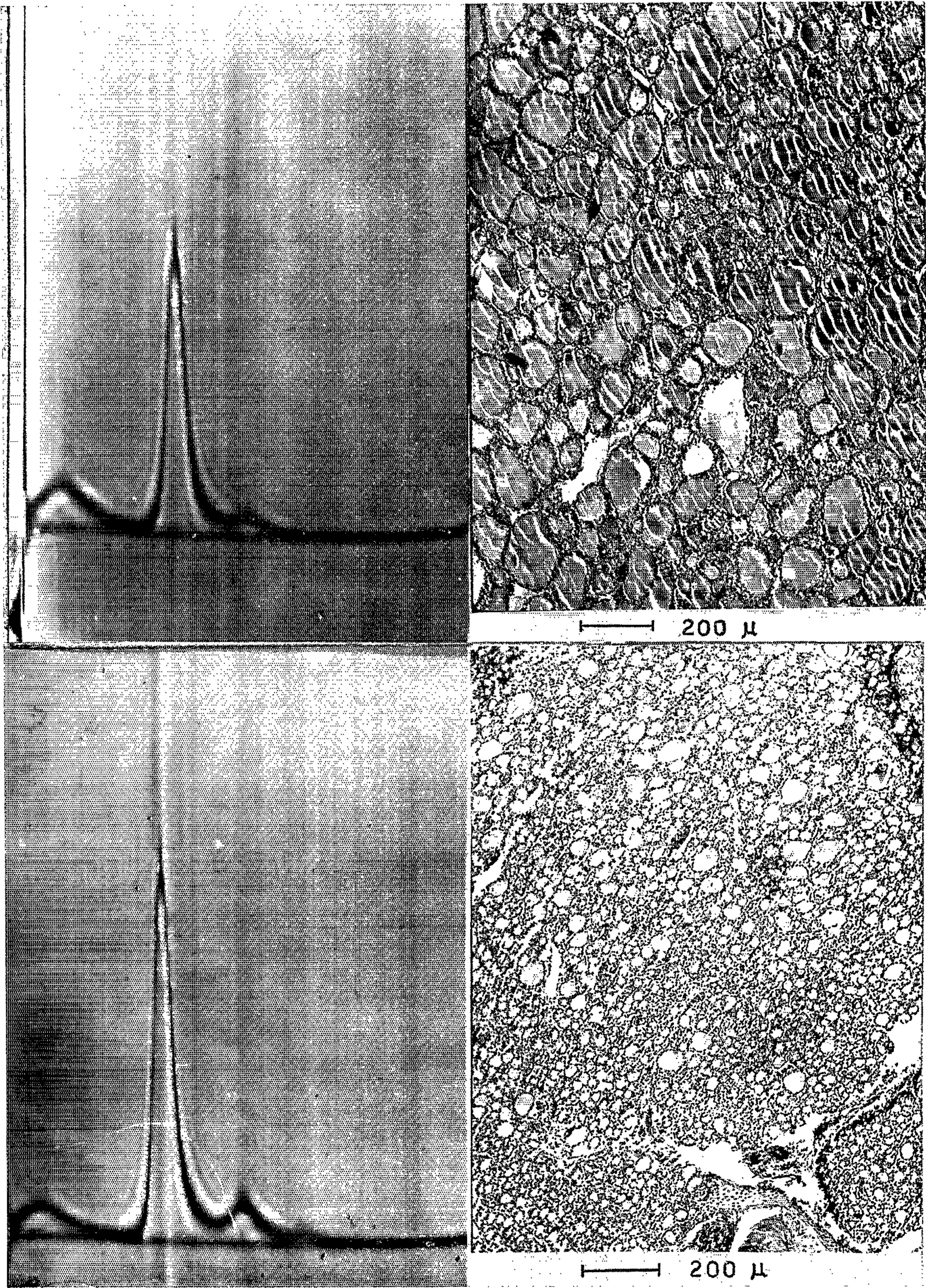


Fig. 2.

Fig. 2. — Diagrammes d'ultracentrifugation (16 et 20 mn; 56 100 t/mn; concentration en protéine : 0,6 %; angle de barre : 60°, sédimentation de gauche à droite, $t = + 21°C$) et coupes histologiques (hématoxyline-éosine) de corps thyroïde de deux moutons. Teneurs en 27 S de l'extrait thyroïdien, *en haut :* 11,2 % des iodoprotéines totales, *en bas :* 16,9 %.

Si aucune relation directe entre la hauteur de l'épithélium folliculaire et la teneur en iodoprotéine 27 des extraits ne se dégage des faits observés, il est, en revanche, manifeste que plus leurs follicules sont petits et renferment moins de colloïde plus ils sont riches en 27 S.

Conclusions. — Chez douze des treize espèces de Mammifères étudiés, les iodoprotéines 19 S et 27 S constituent 99 % des thyroglobulines totales. Le constituant 12 S se forme probablement chez tous les Mammifères, mais n'est présent dans les glandes en quantité décelable que si sa polymérisation est particulièrement lente par rapport à sa biosynthèse, comme tel est le cas chez le Cobaye (11 à 16 % 12 S). La proportion du constituant 27 S paraît directement liée à des caractères histologiques de la glande qui reflètent son activité ([5]).

(*) Séance du 31 mai 1965.

(1) R. M. Seed et J. H. Goldberg, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 50, 1963, p. 275 et *J. Biol. Chem.*, 240, 1965, p. 764.

(2) F. Lachiver et Y.-A. Fontaine, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3851.

(3) G. Salvatore, M. Salvatore, H. J. Cahnmann et J. Robbins, *J. Biol. Chem.*, 239, 1964, p. 3267.

(4) G. Salvatore, G. Vecchio, M. Salvatore, H. J. Cahnmann et J. Robbins, *J. Biol. Chem.*, 1965 (sous presse).

(5) Travail réalisé grâce à la subvention n° 06860-02 du P. H. S. (U. S. A.).

(Istituto di Patologia generale dell'Università di Napoli, 8, Sant'Andrea delle Dame, Naples, Italie.)

VIROLOGIE. — *Exaltation de la virulence du virus vaccinal par passages répétés à température supra-optimale* (1). Note (*) de M. **André Kirn**, Mlle **Jacqueline Braunwald** et M. **Alfred Dammron**, transmise par M. Charles Gernez-Rieux.

Des repiquages répétés du virus vaccinal (souche WR) sur cellules KB à température élevée, ont permis la sélection d'un mutant « chaud ». Ce mutant se caractérise par une augmentation considérable de la virulence pour les animaux d'expérience.

Par passages successifs à température régulièrement décroissante, nous avons pu sélectionner un mutant « froid » avirulent de virus vaccinal (2). L'étude de la thermorésistance du développement en cycle unique sur cellules KB a démontré une relation entre thermosensibilité et virulence, les souches les plus thermosensibles étant les plus atténuées. Le virus vaccinal se comporte donc à cet égard comme le poliovirus [(3), (4)]. Nous avons alors étudié l'effet sur la virulence de passages répétés à températures supra-optimales.

La souche WR (mouse neurotropic de l'American Type Culture Collection) ne se développe que faiblement à 40°C. Afin de sélectionner un mutant qui se multiplie de façon convenable à cette température, nous avons effectué un certain nombre de passages à température régulièrement croissante : 3 passages à 38°C, 20 passages à 39°C, 9 passages à 39,5°C et 12 passages à 40°C. Finalement, les titres obtenus après 40 h d'incubation à 40°C oscillent entre 3 et 8.10^6 particules formant des plages par millilitre. Alors que le rendement en virions de la souche originale, déterminé au cours d'un cycle unique, oscille entre 1 à 4 % du rendement à 36°C, le rendement de la souche chaude varie de 10 à 15 %.

Le pouvoir pathogène de la souche « chaude » a été étudié chez la Souris et chez le Lapin.

a. Chez la Souris inoculée par voie intracérébrale, la DL_{50} de la souche sauvage WR est de 20 000 unités formant des plages (U. F. P.). Elle est de 80 à 200 U. F. P. pour le mutant chaud.

b. Chez le Lapin :

— l'administration intra-dermique de 8 500 particules de virus sauvage amène l'apparition chez 50 % des lapins d'une tuméfaction inflammatoire supérieure à 5 mm de diamètre (DIM_{50}). Les mêmes lésions sont observées avec 80 particules du mutant « chaud »;

— l'inoculation intra-trachéale de virus vaccinal virulent produit une pneumonie caractéristique comme cela a déjà été noté par Armstrong et Lillie (5). Cette maladie, qui est toujours accompagnée d'une fièvre importante, évolue vers la mort ou la guérison. La dose léthale, par voie

intratrachéale, est de 100 000 à 500 000 U. F. P., pour la souche originale de 500 à 1000 U. F. P. pour le mutant chaud.

Le tableau ci-dessous donne l'ensemble de nos résultats.

TABLEAU I.

Virulence comparée de la souche WR 37°C *et du mutant « chaud »* WR 40°C *pour la Souris et pour le Lapin.*

	DL_{50} Souris (*)	DIM_{50} Lapin (**)	DL Lapin (***)
Souche sauvage WR 37°...	20 000 U.F.P.	8 500 U.F.P.	100 000 à 500 000 U.F.P.
Mutant « chaud » WR 40°..	80 à 200 »	80 »	500 à 1000 »

U.F.P. désigne des unités formant des plages sur cellules KB à 37°C.
(*) Inoculation intracérébrale de 0,05 ml d'nne dilution de virus à la Souris de 15 à 20 g.
(**) Inoculation intradermique de 0,1 ml d'une dilution de virus au Lapin albinos.
(***) Inoculation intratrachéale de 1 ml d'une dilution de virus au Lapin albinos de 1500 à 2000 g,

Si donc les passages du virus vaccinal à température infra-optimale conduisent à la sélection de mutants de thermosensibilité augmentée et de virulence diminuée, les passages à températures supra-optimales aboutissent à la sélection de mutants de thermosensibilité diminuée et de virulence accrue. L'augmentation de virulence est du même ordre de grandeur, qu'elle soit mesurée par inoculation intra-cérébrale à la Souris ou par inoculation intradermique ou intratrachéale au Lapin.

Ces résultats feront l'objet d'une discussion détaillée dans un prochain Mémoire.

(*) Séance du 31 mai 1965.
(1) Ce travail a bénéficié d'une aide de la Direction des Recherches et des Moyens d'essais.
(2) A. KIRN et J. BRAUNWALD, *Path. et Microbiol.*, 86, 1963, p. 542-552.
(3) A. KIRN et J. BRAUNWALD, *Ann. Inst. Pasteur*, 106, 1964, p. 427-438.
(4) A. LWOFF et M. LWOFF, *Ann. Inst. Pasteur*, 98, 1960, p. 173-203.
(5) C. ARMSTRONG et R. D. LILLIE, *Public Health Rep.*, 44, 1929, p. 2635-2647.

(Institut d'Hygiène et de Bactériologie, Faculté de Médecine, Strasbourg, Bas-Rhin.)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 14 JUIN 1965.

PRÉSIDENCE DE M. JACQUES TRÉFOUËL.

CORRESPONDANCE.

M. **ARTURO ARNAIZ FREG**, Président de l'Association Mexicaine des historiens fait hommage de la médaille JOSE ANTONIO ALZATE Y RAMIREZ.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont offerts en hommage à l'Académie :

— par M. **MARCEL DELÉPINE**, *Physico-Chemical constants of pure organic compounds*, volume 2, par J. TIMMERMANS;

— par M. **MAURICE FONTAINE**, *Récents progrès en vitaminologie* (Rennes, 11, 14 mars 1964), extrait des Journées scientifiques du Centre national de coordination des études et recherches sur la nutrition et l'alimentation. Il s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de présenter un volume publié par le C. N. R. S. sur les récents progrès en Vitaminologie, volume qui constitue le compte rendu des journées scientifiques tenues en 1964 par le Centre national de Coordination des Études et Recherches sur la nutrition et l'alimentation, centre dirigé par le Professeur Terroine.

Cet Ouvrage important de près de 700 pages comporte des rapports généraux, des rapports particuliers et des communications, suivis des discussions que les uns et les autres ont suscitées. C'est donc une source de documentation très solide et, de plus, par les échanges de vues que représentent les discussions, un tableau très vivant de l'opinion actuelle sur des problèmes importants et variés de Vitaminologie.

Ce volume fait honneur à cette collection qui compte maintenant 13 volumes et je suis sûr qu'il rendra de grands services à tous ceux qui s'intéressent aux problèmes de nutrition.

— par M. **ADOLPHE PACAULT** un Ouvrage intitulé : *Les carbones* par *le Groupe français d'étude des carbones*, Tomes I et II.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Éléments de statistique quantique appliquée à la thermodynamique isotherme*, par LUCIEN GODEFROY.

2° Institut national de la recherche agronomique : *Le problème des oiseaux sur les aérodromes, Colloque, Compte rendu des Réunions tenues à Nice les* 25, 26 *et* 27 *novembre* 1963, par RENÉ-GUY BUSNEL et JACQUES GIBAN.

3° Comité des travaux historiques et scientifiques : *Comptes rendus du* 89e *Congrès national des Sociétés savantes*, Lyon, 1964, section des sciences : *Sciences mathématiques, Physique-Chimie; Histoire des sciences; Sciences de la terre, Biologie-Médecine.*

PRÉSENTATION DE SAVANTS.

M. **ARNAUD DENJOY** signale la présence de M. **JOVAN KARAMATA**, professeur à l'Université de Genève. M. le Président lui souhaite la bienvenue et l'invite à prendre part à la séance.

NOTICES NÉCROLOGIQUES OU BIOGRAPHIQUES SUR LES MEMBRES ET LES CORRESPONDANTS.

M. **ALFRED KASTLER** dépose sur le Bureau de l'Académie une *Notice sur la vie et les Travaux* de son prédécesseur **GUSTAVE RIBAUD** (1884-1963). Cette Notice sera imprimée dans le Recueil des *Notices et discours*.

DÉLÉGATIONS, DÉSIGNATIONS.

MM. **PIERRE-P. GRASSÉ**, **GASTON DUPOUY**, **JEAN-JACQUES TRILLAT**, **PIERRE LÉPINE** et **ROGER BUVAT** sont désignés pour représenter l'Académie au VIe **CONGRÈS INTERNATIONAL DE MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE** qui se tiendra à Kyoto (Japon) du 28 août au 4 septembre 1966.

M. **MAURICE PONTE** est désigné pour représenter l'Académie le 21 juin 1965 à la célébration du XXe anniversaire de la *Société française des Ingénieurs et Techniciens du Vide.*

A 16 h, l'Académie se forme en Comité Secret.

La séance est levée à 17 h.

L. B.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

HISTOIRE DES SCIENCES. — *Les premières publications de l'Académie Royale des Sciences, en* 1667, 1668 *et* 1669. Note (*) de M. **Lucien Plantefol**, Membre de l'Académie.

L'Académie Royale des Sciences semble avoir écarté, à sa fondation, l'idée d'une publication où faire paraître des mémoires courts, et envisagé seulement la parution de grands ouvrages. Ce fut, durant les années 1667 à 1669, sous la forme de brochures, surtout anonymes, vendues en librairie, que furent livrés au public ses premiers travaux. Ensuite et jusqu'en 1699 où commença une publication régulière, annuelle, c'est le *Journal des Savants* qui a joué un rôle essentiel en accueillant les pièces brèves écrites par les Académiciens.

Lorsqu'on regarde dans une bibliothèque la collection des ouvrages publiés par l'Académie des Sciences, on a l'impression d'une continuité parfaite de la Fondation en 1666, jusqu'à l'année 1790, sous le millésime de laquelle est le dernier volume paru avant l'interruption causée par la Révolution. En réalité, à partir d'un tome daté de 1699 et intitulé *Histoire de l'Académie Royale des Sciences, Année MDCXCIX, Avec les Mémoires de Mathématique et de Physique pour la même Année*, tous les ans a paru un volume analogue. Mais les 14 volumes qui précèdent, sous le titre général d'*Histoire de l'Académie Royale des Sciences, de* 1666 *à* 1699, ont été publiés beaucoup plus tard, de 1730 à 1733, par les soins de Fontenelle. De sa fondation à 1699, c'est-à-dire durant 33 ans, l'Académie n'avait pas eu de moyen d'expression officiel et régulier.

Il est impossible que cet état de choses n'ait pas été voulu. En fait, l'Académie avait comme une sorte de modèle la *Royal Society* de Londres qui, s'étant formée à l'image des Assemblées Scientifiques de Paris, était née officiellement quatre ans plus tôt que notre Académie. Et depuis deux ans déjà les *Philosophical Transactions*, rédigées par les Secrétaires, apportaient mensuellement un aliment de choix à la curiosité des savants. On put bientôt les trouver chez un libraire de Paris. Bien que rien n'ait été écrit sur ce sujet dans le premier Registre de l'Académie Royale et que rien n'ait été noté par Du Hamel dans sa *Regiæ Scientiarum Academiæ Historia*, publiée en 1698, où il utilise et les Registres, et ses souvenirs de témoin oculaire, il est impossible qu'une discussion n'ait pas été tenue dans l'Académie sur la question de la publication.

Que ce sujet ait été rencontré est d'autant plus vraisemblable que, dans cette réunion constitutive du 22 décembre 1666, furent prises des décisions essentielles : elles organisaient le mode de travail du groupe qui allait constituer en somme la recherche scientifique officielle de la France,

dotée d'un laboratoire et de crédits : après avoir décidé que tous les membres travailleraient en commun sur un programme qu'ils auraient arrêté après délibération, ce qui impliquait que les découvertes faites seraient la propriété de l'Académie, « il fut, dit l'*Histoire de l'Académie* (t. I, p. 15), résolu aussi qu'on ne révélerait rien de ce qui se diroit dans l'Académie, à moins que l'Académie n'y consentit ». Fontenelle a traduit là à peu près le texte latin de Du Hamel qui dit exactement : « Il fut décidé le même jour aussi, que ce qui serait accompli dans l'Académie ne serait pas divulgué, à moins qu'elle n'ait jugé que cela même devait être fait ». Mais peut-être la forme sous laquelle s'exprime le Registre, qui est pourtant très laconique sur cette séance capitale, a-t-elle un sens beaucoup plus large : « On a aussy arresté que toutes les choses qui seront proposées dans l'assemblée demeureront secrettes que l'on ne communiquera rien au dehors que du consentement de la Compagnie » ([1]). N'est-ce pas cela précisément qu'évite l'absence d'une publication régulière, où l'on ne manquerait pas d'exposer toute l'activité de l'Académie.

Du Hamel et Fontenelle légitiment cette attitude et presque dans les mêmes termes : « quelquefois à des gens versés dans une certaine matière, il ne faut qu'un mot pour leur faire comprendre toute la finesse d'une invention, et peut-être ensuite la pousseront-ils plus loin que les premiers auteurs. C'est ce que fit Galilée à l'égard des lunettes. On lui apprit qu'un Hollandais qui ne savait point de Mathématique, ajustoit de sorte deux verres qu'il voïoit les objets plus grands et plus distincts. Galilée fut suffisamment instruit en apprenant la possibilité d'une chose si nouvelle et si étonnante; il se mit à chercher par voie de Mathématique comment des objets pouvaient paraître plus distincts et plus grands; et enfin le raisonnement lui fit trouver ce que le hasard seul avoit donné au Hollandais. » Le souci de protéger par le silence les découvertes en gestation, explique sans doute que l'Académie Royale des Sciences n'ait pas eu son journal.

On aimerait être renseigné sur ce qui fut dit alors. Sans doute dès ce moment où l'Académie trace son programme de travail, a-t-on envisagé un autre type de publications. Il y a tels grands ouvrages que leur ampleur même désigne pour être non l'œuvre d'un savant, mais celle d'une collectivité où les hommes se relayent. Lorsque Perrault fait décider par la Compagnie de choisir « pour principaux sujets des exercices physiques l'Histoire des Plantes et celle des Animaux » (p. 15), il prévoit déjà sans doute les *Mémoires pour servir à l'Histoire Naturelle des Animaux* dont deux volumes sortiront en 1671, puis en 1676. Mais l'Histoire Naturelle est sur ce point, comme l'Astronomie, un domaine privilégié par rapport à celles des autres sciences qui n'ont point une tâche d'inventaire, et le problème de la publication ne pouvait manquer de se poser.

Il est certain que sur divers sujets, le secret des travaux de l'Académie fut conservé. En l'an 1667 la question de la transfusion du sang, introduite

d'Angleterre et surtout par Boyle, occupa pendant deux mois l'Académie qui réalisa sur chiens sept expériences. Les *Observations sur la transfusion du sang d'un animal à l'autre* figurent, au Registre de l'année 1667, sur 27 pages, constituant un véritable article, rédigé par Perrault. Bien que l'Académie ait conclu contre la transfusion, ce fut seulement 21 ans plus tard, dans le tome IV des *Essais de Physique* de Perrault, que cet article fut présenté.

En réalité, les travaux effectués en commun à la Bibliothèque du Roi, par les Membres de l'Académie, ont donné lieu très tôt à des publications que les bibliographies n'ont pas enregistrées. Il est intéressant de voir quelles sont les premières faites et sous quelle forme elles l'ont été.

1. En 1667 paraît d'abord une *Relation d'une Observation faite à la Bibliothèque du Roy, à Paris, le* 12 *mai* 1667 *sur les* 9 *heures du matin, d'un Halo ou Couronne à l'entour du Soleil; avec un discours sur la Cause de ces Météores et de celle des Parélies.*

C'est un petit fascicule in-4° de 12 pages, sans couverture, sans page de titre, dont la première page est surtout marquée d'une grande lettre initiale, un L majuscule dans un cadre décoré : « Le Diamètre de cette Couronne... ». Le titre, dont les premiers mots sur deux lignes sont écrits en majuscules très modestes, n'occupe qu'un cinquième de la page. Le texte s'arrête à la 10e page; la 11e est occupée par une planche.

Au bas de la 10e page : *A Paris, chez Jean Cusson, rue S. Jacques, à l'Image S. Jean-Baptiste. M. D C. LXVII, Avec privilège du Roy.*

La première page est une description anonyme du Météore.

« L'Observation de ce Phenomene obligea M. Hugens de proposer à la Compagnie qui s'assemble au mesme lieu, ce qu'il a medité, il y a quelques années, touchant la cause non seulement de ces Couronnes, mais encore celle des Parelies ou Faux-Soleils ». Son explication par grains de glace indépendants est plus aisée à concevoir que le grand cercle de glace imaginé par Descartes à propos de ce Météore.

La rédaction — qui pourrait être celle d'un témoin — donne à Huyghens tout le rôle. La publication est sans nom d'auteur, parlant de Compagnie, d'Assemblée, que vient seulement identifier le lieu : la Bibliothèque du Roy.

Ne faut-il pas penser d'ailleurs qu'il s'agit ici de Huygens, savant de haute réputation dont les premiers travaux publiés datent de 15 ans déjà, qui vient en 1666 d'accepter les offres magnifiques de Louis XIV et qui est logé à la Bibliothèque du Roi. Il ne saurait être question qu'il ne publie pas ce qui est sa pensée personnelle; on souhaiterait pourtant savoir comment il a fait connaître ses intentions à l'Académie et s'il lui a demandé son agrément avant de donner son manuscrit à l'imprimeur.

2. La même année 1667 paraît un deuxième ouvrage sur des travaux faits à l'Académie. C'est aussi un in-4°, sorti cette fois des presses de Frédéric Léonard, Imprimeur ordinaire du Roy, rüe S. Jacques, à l'Escu

de Venise, comme l'indiquent les lignes au bas de la dernière page. Il est plus important que le précédent : 27 pages imprimées, accompagnées de deux planches gravées hors texte, dépliantes. Il réunit deux mémoires d'Anatomie, présentés sous la forme fréquemment employée alors de lettre adressée à un personnage important. Il s'agit ici de Marin Cureau de la Chambre (1596-1669), Médecin ordinaire du Roi, qui fut démonstrateur d'Anatomie au Jardin du Roi et qui appartenait à la fois à l'Académie Française et à l'Académie des Sciences. Esprit très curieux, il avait écrit des ouvrages très divers, comme suffit à l'établir le titre du premier qu'il publia : *Nouvelles pensées sur les causes de la lumière, du débordement du Nil et de l'amour d'inclination* et, cette année 1667, il terminait son œuvre par le *Discours de l'Amitié et de la Haine qui se trouvent entre les Animaux.*

a. Sans page de titre, le premier Mémoire à lui adressé, commence par un intitulé de quelques lignes où figure son nom, mais non celui de l'expéditeur de la lettre :

Extrait d'une lettre écrite à Monsieur De La Chambre, qui contient les Observations qui ont été faites sur un grand Poisson disséqué à la Bibliothèque du Roy le 24 *Juin* 1667.

Ce grand Poisson, long de 8 pieds et demy est un Requin appelé alors Renard marin. La planche le présente intact en vue latérale, puis couché sur le dos, achevée la dissection qui ne put être menée très loin, en ce temps où l'on disposait point de formol. La lettre se termine sur ces phrases :

« L'extrême chaleur qu'il faisait au temps de cette Dissection nous a contraint de l'achever en un jour et ne nous a pas permis de pousser plus avant notre curiosité. Nous devons demain travailler à l'Anatomie d'un Lion qui vient de mourir à Vincennes, dont nous vous écrirons aussi les particularitez, &c. »

b. Et c'est le second Mémoire, de même présentation typographique :

Observations qui ont été faites sur un Lion disséqué à la Bibliothèque du Roy, le 28 *Juin* 1667, *tirées d'une Lettre écrite à Monsieur De La Chambre.*

Ce mémoire comporte les pages 13 à 27 — et est accompagné d'une planche qui ne donne que des dessins de détail : crâne, dissection du tube digestif, etc. On serait en droit de signer ces deux lettres du nom de Claude Perrault, frère de l'auteur des Contes, qui

De méchant médecin devint bon architecte,

s'il faut en croire Boileau (²), et qui mourut en 1688 des suites d'une piqûre anatomique qu'il s'était faite au cours d'une dissection. Au total, l'ouvrage demeure anonyme.

3. En 1668 paraît un troisième opuscule, de même importance, 26 pages avec sur la page 27 un schéma : deux yeux unis par les nerfs optiques et des rayons visuels frappant la rétine.

L'ouvrage, in-4° sorti aussi des presses de Léonard, est d'une présentation plus soignée : une page de titre en grandes capitales :

NOUVELLE DECOUVERTE TOUCHANT LA VÜE.

La vignette qui est la marque de Léonard — cartouche entouré de rubans où figure un Lion ailé ouvrant un livre — occupe la moitié inférieure de la page avec : A Paris, l'adresse de l'Imprimeur et le millésime.

L'intitulé, sur la page 3, est écrit en caractères plus importants que dans les publications précédentes — et il n'y a plus anonymat :

Extrait d'une Lettre de M. l'Abbé Mariotte à M. Pecquet.

Cette lettre, brève, occupe quatre pages. Elle annonce en effet une découverte essentielle : la région du fond de l'œil où arrive le nerf optique est aveugle; c'est la célèbre « expérience de Mariotte » qu'il a pour la première fois montrée à la Bibliothèque du Roy, et dont il écrit à Pecquet, académicien anatomiste, depuis son Prieuré et datant sa lettre de Dijon.

Réponse de M. Pecquet à la Lettre de M. l'Abbé Mariotte.

Longue, minutieuse, attentive, elle occupe de la page 7 à la page 26. Pecquet qui admire le fait expérimental, discute les conséquences qu'en veut tirer Mariotte qui localiserait la sensibilité non à la rétine, mais à la choroïde. « J'en ai fait part à nos Curieux qui en ont été très satisfaits. » Mais il faut discuter cette idée de la choroïde, à laquelle Pecquet ne souscrit pas. Les deux dernières pages introduisent le schéma de la page 27, tracé d'après une variante de l'expérience, proposée par Perrault.

Mariotte, Pecquet, Perrault, la Bibliothèque du Roy, tout est clair. C'est l'Académie des Sciences qui publie ses expériences et discussions.

4. En 1669 enfin paraît l'Ouvrage que Maindron (3) inscrivait comme premier numéro de sa Bibliographie : beaucoup plus important par son volume que les précédents : 120 pages et 5 planches.

La page de titre, de présentation assez analogue à celle du précédent opuscule, car l'Ouvrage est édité chez Léonard, donne l'énumération en cinq lignes serrées de majuscules :

Description anatomique
d'un CAMELEON,
d'un CASTOR,
d'un DROMADAIRE,
d'un OURS,
et d'une GAZELLE

au-dessus du cartouche de Léonard; il n'y a pas là l'indication « Par Messieurs de l'Académie Royale des Sciences » qui est à tort ajoutée par Maindron, et l'anonymat est respecté. Mais au verso de la page de titre un *Avis de l'Imprimeur au Lecteur* est plein d'intérêt :

« Après avoir imprimé l'année précédente les Descriptions Anatomiques d'un Renard marin et d'un Lion, qui avaient été extraites de deux Lettres

écrites à Monsieur de la Chambre; je continue à donner au Public les Observations qui se font en la dissection de toutes sortes d'animaux dans la Bibliothèque du Roy. Les cinq Descriptions que j'ai mises dans ce recueil sont celles des animaux dont j'ai trouvé les figures gravées. J'espère de donner les autres à mesure que les Graveurs fourniront les planches. »

En fait, il n'est plus rien paru en opuscules chez Léonard ou chez Cusset et c'est dans le *Journal des Sçavans* qu'il faut chercher ensuite les publications de l'Académie sous la forme d'articles, d'extraits de lettres, de lettres à l'éditeur du Journal et enfin d'extraits des Registres de l'Académie Royale des Sciences. Il y a 87 articles ainsi publiés au *Journal des Sçavans* de 1667 à 1692, et c'est là que, préparant les *Mémoires de l'Académie Royale des Sciences de* 1666 *à* 1699, Fontenelle viendra chercher pour son tome X, qui est un tome de mémoires brefs, ceux qui en occupent les pages 449 à 739. Les autres tomes III à IX et XI reprennent une partie des gros ouvrages et traités publiés par les Académiciens durant cette période, par exemple, l'*Histoire Naturelle des Animaux* de Perrault et les *Œuvres diverses* de I. D. Cassini.

Il faut remarquer que les premières publications faites en librairie, sur lesquelles cette Note attire l'attention, sont présentes à la Bibliothèque Nationale et ne sont des inédits que par leur date. Les *Œuvres complètes* de Huygens citent le premier Opuscule du contenu duquel le public n'aura plus connaissance que dans les *Œuvres posthumes* au *Traité des Couronnes et des Parhélies.* Les sept dissections d'animaux sont reprises quelques années plus tard en termes plus ou moins semblables dans l'*Histoire des Animaux* de Perrault. Les *Nouvelles découvertes touchant la Vüe* parurent à nouveau dans le *Recueil de plusieurs traités de Mathématiques de l'Académie Royale des Sciences*, en 1679, à l'Imprimerie Royale. Mais les bibliographies de l'Académie ignoraient cette première forme sous laquelle ces œuvres ont été publiées et qui a préparé en quelque sorte la collaboration du *Journal des Sçavans* à l'œuvre de l'Académie.

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) *Registres de l'Académie Royale des Sciences*, 1667-1668, p. 200.

(2) Boileau, *Art poétique*, IV, 24.

(3) E. Maindron, *L'Académie des Sciences*, Paris, 1888.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

THÉORIE DES NOMBRES. — *La nature du développement des nombres réels en fraction continue.* Note (*) de M. **Arnaud Denjoy**, Membre de l'Académie.

L'auteur démontre, pour une première part, les propriétés, antérieurement admises ou présumées, des fonctions étendant au champ complexe certaine fonction réelle $\varkappa(x, \alpha)$ associée au développement en fraction continue du nombre réel x. Ainsi se trouvent éclairées la genèse de ce développement et les caractères de $\varkappa(x, \alpha)$.

1. p, q, p', q' étant quatre entiers vérifiant $pq'-qp'=\varepsilon$, avec $\varepsilon^2=1$ (les fractions p/q, p'/q' sont dites *adjacentes*), nous considérons la substitution $x'=\mathrm{S}(x)=(px+p')/(qx+q')$ et son inverse

$$\mathrm{S}^{-1}(x)=\frac{-q'x+p'}{qx-p}.$$

Il se manifeste une réciprocité entre p/q et $-q'/q$. En changeant tous les signes au besoin, nous supposons q non négatif. Les cas de $q=0$, $q=1$ sont sans intérêt; et, de même, $p=\pm 1$, $q'=\pm 1$. Choisissant la parité de m de façon que $(-1)^m=\varepsilon$, nous développons p/q en fraction continue *normale* de $m+1$ termes :

$$\frac{p}{q}=(a_0, a_1, \ldots, a_{m-1}, a_m)=a_0+\frac{1}{(a_1, a_2, \ldots, a_m)};$$

les a_i sont entiers, a_0 quelconque, mais $a_i \geqq 1$ si $i \geqq 1$.

La réduite R_k étant $(a_0, a_1, \ldots, a_{k-1}, a_k)=\mathrm{P}_k/\mathrm{Q}_k$:

$$p=\mathrm{P}_m, \qquad q=\mathrm{Q}_m \qquad \text{et} \qquad \mathrm{P}_m\mathrm{Q}_{m-1}-\mathrm{Q}_m\mathrm{P}_{m-1}=(-1)^{m+1}=-\varepsilon.$$

Soient b_0 et q_1 entiers définis par : $-q'=qb_0+q_1$ et $1\leqq q_1<q$. Il s'ensuit $p'=-pb_0-p_1$, et $pq_1-qp_1=-\varepsilon$, d'où résulte

$$p(\mathrm{Q}_{m-1}-q_1)=q(\mathrm{P}_{m-1}-p_1) \qquad \text{et} \qquad q_1=\mathrm{Q}_{m-1}; \qquad p_1=\mathrm{P}_{m-1},$$
$$-q'=\mathrm{Q}_m b_0+\mathrm{Q}_{m-1}; \qquad p'=-\mathrm{P}_m b_0-\mathrm{P}_{m-1}.$$

Rappelons $\mathrm{P}_0=a_0$, $\mathrm{Q}_0=1$ et $\mathrm{P}_{-1}=1$, $\mathrm{Q}_{-1}=0$,

$$-\frac{q'}{q}=b_0+\frac{\mathrm{Q}_{m-1}}{\mathrm{Q}_m}=(b_0, a_m, a_{m-1}, \ldots, a_2, a_1).$$

h et k étant deux entiers non négatifs liés par la relation $h+k=m+1$, soit $\mathrm{O}_h=\mathrm{M}_h/\mathrm{N}_h=(b_0, a_m, a_{m-1}, \ldots, a_{k+1}, a_k)$ la réduite de rang h de $-q'/q$; $\mathrm{M}_{-1}=1$, $\mathrm{N}_{-1}=0$; $\mathrm{M}_0=b_0$, $\mathrm{N}_0=1$.

Évaluons $\mathrm{S}(\mathrm{O}_h)=\mathrm{G}_h/\mathrm{K}_h$: $\mathrm{G}_h=p\mathrm{M}_h+p'\mathrm{N}_h$, $\mathrm{K}_h=q\mathrm{M}_h+q'\mathrm{N}_h$,

$$\mathrm{G}_{-1}=\mathrm{P}_m, \qquad \mathrm{K}_{-1}=\mathrm{Q}_m; \qquad \mathrm{G}_0=\mathrm{P}_m b_0-(\mathrm{P}_m b_0+\mathrm{P}_{m-1})=-\mathrm{P}_{m-1} \quad \text{et} \quad \mathrm{K}_0=-\mathrm{Q}_{m-1}.$$

D'après $\mathrm{M}_h=a_k\mathrm{M}_{h-1}+\mathrm{M}_{h-2}$, $\mathrm{N}_h=a_k\mathrm{N}_{h-1}+\mathrm{N}_{h-2}$,

$$\mathrm{G}_h=a_k\mathrm{G}_{h-1}+\mathrm{G}_{h-2}, \qquad \mathrm{K}_h=a_k\mathrm{K}_{h-1}+\mathrm{K}_{h-2}.$$

Dès lors, compte tenu de $a_k = a_{n-h+1}$, on établit par récurrence

$$G_h = (-1)^{h+1} P_{k-2}, \qquad K_h = (-1)^{h+1} Q_{k-2}, \qquad S(O_h) = R_{k-2},$$

ou $S(O_{h+1}) = R_{k-1}$. Et $S^{-1}(R_{k-1}) = O_{h+1}$. En résumé : *Les nombres rationnels p/q et $-q'/q$ $(pq' - qp' = \pm 1)$ étant développés en fraction continue, la substitution $(px + p')/(qx + q')$ appliquée aux réduites de $-q'/q$ donne les réduites de p/q.*

2. L'étude la plus élémentaire des fractions continues conduit à introduire la fraction $1/0$, afin que, dès la réduite R_1, on ait $P_1 = a_1 P_0 + P_{-1}$, $Q_1 = a_1 Q_0 + Q_{-1}$. Les réduites intermédiaires s'introduisent également d'elles-mêmes. Entre R_{k-1} et R_k, ce sera la succession $(a_0, \ldots, a_{k-1}, 1)$, $(a_0, \ldots, a_{k-1}, 2)$, $\ldots$, $(a_0, \ldots, a_{k-1}, a_k - 1)$.

J'ai défini jadis une fonction $\varkappa(x, \alpha)$ $(0 < \alpha < 1)$ dont les propriétés mettent en évidence pour tout nombre réel, même rationnel, une forme de développement en fraction continue, infini bilatéralement et où la réduite $1/0$, les réduites intermédiaires, se présentent toutes à leur rang, le développement normal apparaissant ainsi comme une contraction de ce développement complet. Si l'on pose $(n \geqq 0)$:

$$\sigma_n = a_0 + a_2 + \ldots + a_{2p} \quad (2p \leqq n), \qquad \sigma'_n = a_1 + a_3 + \ldots + a_{2q+1} \quad (2q + 1 \leqq n),$$

$$\varkappa(x, \alpha) = \sum_0^{\infty} (-1)^n \alpha^{\sigma_n} (1 - \alpha)^{\sigma'_n}.$$

Le développement converge pour $|\alpha| \leqq 1$ et $|1 - \alpha| \leqq 1$ à la fois, sauf pour $|\alpha| = |1 - \alpha| = 1$. M. Paul Lévy trouve que la série n'est alors sommable par aucun procédé indépendant de x (alors $\alpha^2 - \alpha + 1 = 0$).

La fonction réelle $\varkappa(x, \alpha)$ et son extension $F(z, \alpha)$ au plan complexe ont fait de ma part l'objet d'une étude détaillée et de plusieurs Notes à notre Académie. Elles ont été reproduites, la première et les secondes, respectivement dans les volumes *Articles et Mémoires* et *Un demi-siècle de Notes aux Académies* (suivies d'*Observations*), désignés ci-après par les abréviations A. M. pour le premier, N. A. (ou N. A., *Obs.*) pour le second.

On trouve l'étude (1936) dans A. M., p. 925-971 (les transformations linéaires de la fonction réelle) et les Notes dans N. A., p. 177-198 et *Obs.*, p. 46-51 (Notes de 1932, 1934 et trois de 1956). La Note de 1934 annonçait déjà, mais sans démonstrations, les principales conclusions de la théorie. Même après les Notes de 1956, beaucoup de points restaient à préciser, à justifier. Tel est l'objet de la présente et de celle qui la suivra.

On part de la fonction F définie uniquement et progressivement sur l'ensemble des nombres rationnels, vérifiant d'abord $F(1/0) = 0$, $F(0/1) = 1$, et poursuivant par la condition que $F[(p + p')/(q + q')]$ divise dans le rapport de α à $1 - \alpha$ l'intervalle de $F(p/q)$ à $F(p'/q')$; p, p', q, q' sont entiers, $q \geqq 0$, $q' \geqq 1$ et $p/q > p'/q'$, p/q et p'/q' étant adjacentes avec $pq' - qp' = 1$. $(p + p')/(q + q')$ est leur *médiante*. Étendue par continuité aux x irrationnels la fonction est notée $\varkappa(x, \alpha)$. En chaque point x elle a des caractères différentiels singuliers. Sa dérivée est zéro sur une plénitude et elle ne peut pas avoir une dérivée finie non nulle (A. N., p. 196-198), mais sa propriété capitale, dévoilant une genèse

du développement en fraction continue normale, est d'être changée linéairement par toute substitution $x' = S(x) = (px + p')/(qx + q')$ du groupe de Schwartz. En effet, relativement à S, l'axe réel se divise en intervalles $j = j(S)$, limités par des points $\xi = \xi(S)$ s'accumulant uniquement à $-\infty$ et à $-q'/q$ du côté droit, chaque j correspondant à une transformation

$$\varkappa(x', \alpha) = A(j)\,\varkappa(x, \alpha) + B(j). \tag{1}$$

Les ξ sont les réduites du développement $D(x)$, où les quotients incomplets α_k sont uniquement, soit 0, soit 1; $(a, 0, b)$ équivalant à $a + b$, $(a, 0, 0, b)$ à (a, b), on passe ainsi du développement normal de x à $D(x)$: a_0 est remplacé par $(a_0 - n, 0, 1, 0, 1, \ldots, 0, 1)$ (n chiffres 0 et n chiffres 1 alternant, n entier positif quelconque), a_k inchangé si $a_k = 1$, $a_k \geqq 2$ remplacé par $(1, 0, 1, \ldots, 0, 1)$ (a_k chiffres 1 séparés par $a_k - 1$ chiffres 0). Enfin, si x est rationnel et vaut $(a_0, \ldots, a_m)$ (m pair), on ajoute le quotient complémentaire 1/0, mis sous la forme 1, 0, 1, 0, ..., les 1 et les 0 alternant indéfiniment. Si $x = p/q$, et $e = 2\Sigma a_k + m$, e et m ayant la même parité, $D(x)$ prend la forme :

$$\ldots,\ \alpha_{-2n},\ \alpha_{-2n+1}, \ldots,\ \alpha_{-1},\ \alpha_0,\ \alpha_1,\ \ldots,\ \alpha_{e-1},\ \alpha_e,\ \alpha_{e+2n-1},\ \alpha_{e+2n},\ \ldots \qquad (n > 1,)$$
$$\alpha_{-2n} = \alpha_0 = \alpha_1 = \alpha_e = \alpha_{e+2n-1} = 1; \qquad \alpha_{-2n+1} = \alpha_{e+2n} = 0.$$

Nous notons encore R_k et P_k/Q_k la réduite $(\ldots, \alpha_k)$. Conventionnellement, $R_{-1} = 1/0$, $R_0 = a_0/1$. Dès lors,

$$R_{-2n+1} = \frac{1}{0}; \qquad R_{-2n} = \frac{a_0 - n}{1}; \qquad R_e = \frac{p}{q} = R_{e+2n}; \qquad R_{e+2n-1} = \frac{np + P_{e-1}}{nq + Q_{e-1}}.$$

Si $\alpha_k = 0$, $R_k = R_{k-2}$. Si $\alpha_k = 1$, R_k est la médiante de R_{k-1} et de R_{k-2}, elles-mêmes adjacentes.

Le développement $D(-q'/q)$ est

$$\ldots,\ \alpha_{e+2n},\ \alpha_{e+2n-1},\ \ldots,\ \alpha_e,\ \ldots,\ \alpha_1,\ \alpha_0,\ \ldots,\ \alpha_{-2n+1},\ \alpha_{-2n},\ \ldots$$

Comme plus haut, e remplaçant m, si $h + k = e + 1$, la réduite $O_h = M_h/N_h$ est $(\ldots, \alpha_{k+2}, \alpha_{k+1}, \alpha_k)$. Conventionnellement, $O_{-1} = 1/0$ $O_0 = b_0/1$; $S(O_h) = R_{k-2}$.

Les points ξ séparant les intervalles sur chacun desquels vaut une transformation (1) *sont les réduites du développement* $D(-q'/q)$ (N. A., 1934, p. 181; A. M., 1936, p. 955-970; N. A.; *Obs.*, p. 47-50).

Tandis que le développement normal de x s'obtient par cette succession de substitutions antimodulaires, les x_i étant $\geqq 1$: $x = a_0 + 1/x_1$; $x_m = a_m + 1/x_{m+1}$; par contre, les ξ_m vérifiant $0 < \xi_m < 1/0$:

$$x = (a_0 - n, 0, \xi_{-n}) = a_0 - n + \xi_{-n};$$
$$\xi_m = (0, 1, \xi_{m+1}) = \frac{\xi_{m+1}}{1 + \xi_{m+1}} \quad \text{si} \quad \xi_m < 1$$
$$\text{et} \quad \xi_m = (1, 0, \xi_{m+1}) = 1 + \xi_{m+1} \quad \text{si} \quad \xi_m > 1.$$

Pour $\xi_k = 1$, x étant rationnel, $\xi_m = (0, 1, \xi_{m+1})$ et $\xi_{m+1} = 1/0 = (1, 0, \xi_{m+2})$.

3. Mais à leur tour, le développement complet $D(x)$ et la succession de ses réduites, le rôle des intervalles $j(S)^{II}$ trouvent leur explication quand on crée dans le demi-plan supérieur de la variable complexe z des conditions géométriques permettant l'existence d'une fonction $F(z, \alpha)$ analytique, uniforme, vérifiant les mêmes transformations fondamentales que $\varkappa(x, \alpha)$ et tendant vers $\varkappa(x, \alpha)$ quand z tend vers x. (*Voir* A. N., p. 183-195, avec les figures, p. 184, 185, 186, 192).

Au groupe fuchsien de Schwartz correspond une décomposition de Π en quadrilatères (nous adoptons le langage de Poincaré en géométrie non euclidienne), congrus à Q_0 de sommets ∞, $-1+\theta$, i, $\theta = (1+i\sqrt{3})/2$. Les substitutions fondamentales correspondantes sont : pour ∞ : $z+1$, parabolique, pour i : $-1/z$, involutive simple; pour θ : $(z-1)/z$, involutive double, avec les transformations de F

$$F(z+1, \alpha) = \alpha F(z, \alpha); \qquad F\left(-\frac{1}{z}, \alpha\right) = (1-\alpha)\,\alpha^{-2} F(z, \alpha) + 1;$$
$$F\left(\frac{z-1}{z}, \alpha\right) = (1-\alpha)\,\alpha^{-1} F(z, \alpha) + \alpha.$$

Mais ces dernières transformations ne sont involutives, ni la première simple, ni la seconde double, sauf dans l'hypothèse rejetée $\alpha^2 - \alpha + 1 = 0$; $F(z, \alpha)$ n'est pas uniforme autour des points i, θ. Quelle que soit la substitution $z' = S(z) = (pz+p')/(qz+q')$ appartenant au groupe de Schwartz, $S(i)$, $S(\theta)$ sont les points doubles des involutions définies par $S(z') = S(-1/z)$, $S(z') = S(1-1/z)$. Donc un système Ω de coupures joignant tous ces points à l'axe réel est nécessaire pour uniformiser $F(z, \alpha)$.

Les quadrilatères possédant un même sommet réel $1/0$ ou r/s forment une alvéole $A(1/0)$, $A(r/s)$, décomposant Π, et limitée par une ligne brisée $\Lambda(1/0)$, $\Lambda(r/s)$ d'une infinité de côtés pseudo-rectilignes. Les sommets de $\Lambda(1/0)$ sont $n-1+\theta$, $n+i$, $n+\theta$, etc. $\Lambda(1/0)$ reste invariante par la substitution $z+m$ (m entier). Si $rs' - sr' = 1$, la substitution $(rz+r')/(sz+s')$ change $\Lambda(1/0)$ en $\Lambda(r/s)$. Pour préciser la correspondance, nous prenons $r' = -r_1$, $s' = -s_1$, r/s étant la médiante de r_0/s_0 inférieure et de r_1/s_1 supérieure. La substitution ainsi choisie sera notée $S(r/s, z)$ (ni r_0/s_0 ni r_1/s_1 n'existent pour $r/s = 1/0$). Le segment $\gamma_n(n-1+\theta, n+\theta)$ de $\Lambda(1/0)$ est partagé par $n+i$ en deux côtés se prolongeant. Sur $\Lambda(1/0)$ nous distinguons : Δ partie négative arrêtée à i, $\rho(\theta-1, i)$ et $\delta(i, \theta)$ décomposant γ_0; γ_1; enfin Δ' partie positive à partir de $\theta+1$. Nous précisons en $\Lambda_0(r/s)$ la transformée de $\Lambda(1/0)$ par $S(r/s, z)$; Δ est changé en $L(p/q)$, terminé par le point $S(r/s, i)$; $\rho(\theta-1, i)$ en $l(p/q)$, dernier côté de $L(p/q)$; $\delta(i, \theta)$ en $\sigma(r/s)$, terminé par $\varphi(r/s) = S(r/s, \theta)$; $\gamma_1(\theta, \theta+1)$ en $g(p/q)$; Δ' en $L'(p/q)$.

4. *Les lignes* $L(p/q)$ *seront les coupures constituant le système* Ω *uniformisant* $F(z, \alpha)$. *Nous devons prouver* (ce que nous nous étions précédemment

borné à admettre) *que* Ω *ne divise pas* Π; $\Pi - \Omega$ sera une région (connexe) ayant pour frontière l'axe réel et Ω.

La zone comprise entre $\Lambda(1/0)$ et la droite euclidienne $c(1/0)$, savoir $z = i/2 + t$ (et même $i\sqrt{3}/6 + t$, t réel) est entièrement couverte par les alvéoles $A(n/1)$. Donc Ω ne figure au-dessus de cette droite que par la partie terminale des $L(n/1)$; $\Lambda(1/0)$ a pour partie commune avec $\Lambda(n/1)$ le seul double côté $\gamma_n(n-1+0,\ n+0)$ se décomposant en $\sigma(n/1)$, savoir $(n-1+0,\ n+i)$ et $l(n/1)$, $(n+i,\ n+0)$. Il en est ainsi même pour $n \leqq 0$, alors que les γ_n (leurs moitiés gauches) sont sur Δ qui, dans $\Lambda_0(r/s)$ correspond à $L(r/s)$.

Pareillement $A(r/s)$, $\Lambda(r/s)$ sont intérieurs au cercle euclidien tangent en r/s à l'axe réel et passant par le point $S(r/s,\ i/2)$. En outre, la région comprise entre ce cercle et $\Lambda(r/s)$ est entièrement couverte par les $A(f_n)$ en posant $f_n = S(r/s,\ n) = (nr - r_1)/(ns - s_1)$; f_n étant la médiante de $f_{n.0}$ et de $f_{n.1}$, $f_{n.1} = f_{n+1}$ pour $n \leqq -1$ et $f_{n.1} = r/s$ si $n \geqq 2$; $f_0 = r_1/s_1$ et $f_1 = r_0/s_0$, les indices de f_0 et f_1 n'ayant donc pas le sens habituel; r_0/s_0 est la médiante de $r_{0.0}/s_{0.0}$ et de $r_{0.1}/s_{0.1}$, etc. A l'intérieur de $c(r/s)$, Ω est composé uniquement de $L(r/s)$ en totalité et des parties terminales des $L(f_n)$. Pour montrer que Ω ne divise pas Π, nous devons prouver que $L(r/s)$ est disjoint des $L(f_n)$ et que $\sigma(r/s)$ est étranger à Ω; $\sigma(r/s)$ appartenant au seul $\Lambda(f_0)$, il suffit d'établir que $\sigma(r/s)$ est disjoint de $L(f_0)$. Or $\sigma(r/s)$ est $S(r/s,\ z) = S(r_1/s_1,\ u)$ z décrivant $\gamma_0(-1+0,\ 0)$ et u un certain double côté de $\Lambda(1/0)$.

Soit $a \geqq 2$ entier, vérifiant $s = as_1 - s_{1.1}$. Donc

$$r = ar_1 - r_{1.1}; \qquad rz - r_1 = r_1 az - 1) - r_{1.1} z.$$

Donc $u = a - 1/z$; u décrit γ_a, situé sur Δ'; $\sigma(r/s)$, et aussi $l(r/s)$, sont sur $L'(r_1/s_1)$, donc étrangers à $L(r/s)$; $\sigma(r/s)$ est étranger à Ω. C'est le *seuil* de $A(r/s)$. D'après $s > s_1 > s_{1.1}$, etc., on entre dans $A(r/s)$ venant de $A(r_1/s_1)$ sans rencontrer Ω. En retour, on accède de $A(1/0)$ à tout point de l'axe réel.

Pour $n \geqq 2$, r/s est pour f_n ce qu'est r_1/s_1 pour r/s. Donc $L'(r/s)$ est formé de la succession des $\sigma(f_n)$ et des $l(f_n)$ alternant, de même que Δ' [dont $L'(r/s)$ est le transformé par $S(r/s,\ z)$] est formé des γ_a pour $a \geqq 2$, donc des $\sigma(n/1)$ et des $l(n/1)$ pour $n \geqq 2$.

Passons à $g(r/s)$ transformé de $\gamma_1(0,\ 0+1)$ décrit par z et commun avec $\Lambda(f_1) = \Lambda(r_0/s_0)$. $S(r/s,\ z) = S(r_0/s_0,\ u)$. Soit $b \geqq 1$, entier, vérifiant $s = bs_0 + s_{0.1}$; donc

$$r = br_0 + r_{0.1}; \qquad rz - r_1 = r(z-1) + r_0 = r_0[b(z-1)+1] + r_{0.1}(z-1).$$

Donc $S(r/s,\ z) = S[r_0/s_0,\ -b-(1/(z-1))]$; u décrit $(b-1+0,\ b+0)$, soit γ_{-b} qui est sur Δ, d'après $b \geqq 1$. Donc $g(r/s)$ est sur $L(r_0/s_0)$.

Quant à $\sigma(r/s)$ correspondant à z décrivant $(i,\ 0)$, donc à u parcourant $(-b+0,\ -b+1/2+i/2)$, $\sigma(r/s)$ s'implante au point $\varphi(r/s)$ sur $L(r_0/s_0)$ extérieurement et bissecte l'angle $2\pi/3$ que fait $L(r_0/s_0)$ en $\varphi(r/s)$. Pareil-

lement, r/s étant pour les f_n si $n \leqq -1$, ce qu'est r_0/s_0 pour r/s : $L(r/s)$ est formé des $g(f_n)$ et les $\sigma(f_n)$ s'implantent extérieurement sur $L(r/s)$ au point $\varphi(f_n)$ origine de $g(f_n)$, et bissecte l'angle extérieur de $L(r/s)$ en ce point.

5. x étant un point quelconque de l'axe réel, *le parcours menant* z *à* x *dans* $\Pi - \Omega$ en obéissant toujours à la règle de suivre dans le sens positif le bord de l'alvéole où se trouve z, ce trajet complet se définit naturellement comme il suit et il *met en évidence toutes les réduites du développement complet* $D(x)$, *supérieur si* x *est rationnel.*

Soit $(a_0, a_1, \ldots)$ le développement normal de x et $(\ldots, \alpha_k, \ldots)$ le développement $D(x)$. Conservant la notation $R_k = P_k/Q_k$ pour la réduite $(\ldots, \alpha_k)$, nous désignerons par R_c^* la réduite $(a_0, \ldots, a_c)$,

$$R_{-1} = R_{-1}^* = \frac{1}{0}; \quad R_0 = R_0^* = \frac{a_0}{1}.$$

Nous définissons ainsi la ligne $C(x)$. C'est d'abord la ligne $A(1/0)$ de $R(z) = -\infty$ à $a_0 + 0$; parcours noté $L'(R_{-1}^*, a_0)$, puis $L(R_0^*)$ jusqu'au début de $L'(R_1^*)$. Généralement, les alternances des $L'(R_{2h-1}^*)$ et des $L(R_{2h}^*)$, les uns et les autres depuis leur origine et arrêtés à la naissance du suivant; $L'(R_{2h-1}^*)$ et $L(R_{2h}^*)$ ont, si l'on veut, en commun $l(R_{2h}^*)$ $(h \geqq 0)$.

$C(X)$ partage Π en deux régions, $C^-(x)$ et $C^+(x)$ limitées par $(-\infty, x)$ et par $(x, +\infty)$. Le bord positif de $C(x)$ relativement à $C^+(x)$ est entièrement dans $\Pi - \Omega$. En le suivant, nous trouvons d'abord les réduites $R_{-2n} | (a_0 - n)/1 | (n \geqq 1)$. Nous glissons sur les seuils relatifs aux réduites R_{2q} et nous franchissons les seuils relatifs aux réduites R_{2p+1}. Si $R_c^* = (a_0, \ldots, a_c)$, les seuils de $(a_0, \ldots, a_c, 1)$, $(a_0, \ldots, a_c, 2)$, $\ldots$, $(a_0, \ldots, a_c, a_{c+1} - 1)$, $(a_0, \ldots, a_c, a_{c+1}) = R_{c+1}^*$ qui sont, sauf la dernière, les réduites intermédiaires à R_c^* et à R_{c+1}^*, ces seuils sont sur $L'(R_c^*)$ si c est impair, s'implantent sur $L(R_c^*)$ si c est pair. Si x est rationnel, on termine par toutes les résuites $R_{e+2n-1} (n \geqq 1)$ de $D(x)$, les seuils de leurs alvéoles s'implantant sur $L(x)$.

Toute alvéole $A(R)$ d'une réduite de $D(x)$ adhère au chemin $C(x)$ par un couple de côtés consécutifs (du type $0-1$, i, 0) de $C(x)$, par $(\sigma + l)$ (R) si le rang de R est pair, et alors $A(R)$ est dans $C^-(x)$, par $g(R)$ si le rang de R est impair, et $A(R)$ est dans $C^+(x)$. Si, en outre, R est une R^*, $A(R^*)$ continue à border $C(x)$ tout au long d'un arc de $L(R^*)$ (rang pair) ou de $L'(R^*)$ (rang impair. En conséquence, l'ensemble des alvéoles $A(R)$ borde totalement $C(x)$ sur ses deux côtés.

Ainsi le système de coupures Ω tailladant Π, détermine pour chaque point x de l'axe réel, un cheminement conduisant à x et montrant successivement toutes les réduites de $D(x)$, dont l'intervention, exigée par les formules de transformation de $\varkappa(x, \alpha)$, se trouve par là géométriquement expliquée.

(*) Séance du 9 juin 1965.

(*Institut Henri Poincaré,* 11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

THÉORIE DES GROUPES. — *Sur une conjecture de L. Solomon.*
Note (*) de M. **Jacques Tits**, présentée par M. Jean Leray.

Soient G un groupe fini engendré par des réflexions, $H_i (i = 1, 2, 3)$ les sous-groupes engendrés par trois parties d'un ensemble générateur distingué de G (« l'ensemble de réflexions fondamentales »), M un CG-module, et M_i l'ensemble des points de M fixes par H_i. L. Solomon a vérifié dans certains cas particuliers qu'on a la relation

$$M_1 \cap (M_2 + M_3) = (M_1 \cap M_2) + (M_1 \cap M_3),$$

et émet la conjecture [1] qu'elle vaut dans tous les cas [2]. Nous montrons qu'il en est bien ainsi, et qu'il s'agit, en fait, d'une propriété générale des triples de sous-groupes H_i d'un groupe fini G, tels que toutes les relations existant dans G entre les éléments de $\bigcup_i H_i$ soient conséquences de relations faisant chacune intervenir des éléments de deux des H_i seulement.

1. Lemme. — *Soient* G *et* A *deux groupes,* B *un ensemble,* L *le groupe libre engendré par* B, $\varphi : L \to G$ *un épimorphisme de noyau* N, R *une partie de* N *telle que* N *soit le plus petit sous-groupe distingué de* L *contenant* R (*de sorte que* B, R *constituent une présentation de* G *par générateurs et relations*), $H = \varphi(B \cup B^{-1})$, $P \subset G \times G$ *l'ensemble des paires* $(x, y) \in G \times G$ *telles que* $x^{-1} y \in H$, *et* $f : P \to A$ *une fonction telle que* $f(y, x) = f(x, y)^{-1}$ *pour toute paire* $(x, y) \in P$. *Pour tout* $x \in G$ *et tout mot* $b = b_1 . b_2 . \ldots . b_n \in L$ $(b_i \in B \cup B^{-1})$, *posons*

$$\alpha(x, b) = \prod_{i=0}^{n-1} f(x . \varphi(b_1 \ldots b_i), x . \varphi(b_1 \ldots b_{i+1})).$$

Supposons que $\alpha(x, b) = 1$ *pour tout* $x \in G$ *et tout* $b \in R$. *Alors, il existe une fonction* $g : G \to A$, *bien déterminée à la multiplication à gauche près par une constante, telle que* $f(x, y) = g(x)^{-1} g(y)$, *pour toute paire* $(x, y) \in P$.

Preuve. — Posons $\beta(b) = \alpha(1, b)$. Il est immédiat que (1) si $b \in N$ et $b' \in L$, on a $\beta(bb') = \beta(b) \beta(b')$ et que (2) si $b \in R$ et si $b' \in L$, on a $\beta(b' b b'^{-1}) = 1$. Il résulte successivement : de (1) que $\beta|_N$ est un homomorphisme; de (2) que cet homomorphisme est trivial, i. e. que $\beta(N) = \{1\}$; de (1) que l'application β se factorise à travers G, c'est-à-dire que $\beta = g \circ \varphi$, où $g : G \to A$ satisfait alors à l'énoncé. L'unicité à constante près est évidente.

2. Théorème. — *Soient* G *et* A *deux groupes,* $H_i (i = 1, 2, 3)$ *trois sous-groupes de* G, H_{ij} *le sous-groupe de* G *engendré par* H_i *et* $H_j (i, j = 1, 2, 3)$, *et* $a_i : G \to A$ *trois applications. Supposons que :*

(1) *toute relation dans* G *entre les éléments de* $H = \bigcup_i H_i$ *soit conséquence de relations entre éléments de* $H_i \cup H_j$ *dans les* H_{ij}, *pour* $ij = 12, 23, 31$ (*autrement dit, que le sous-groupe de* G *engendré par les* H_i *soit le produit*

libre des H_{ij} *amalgamés suivant les* H_i), *et que les fonctions* a_i *satisfassent aux relations suivantes pour tout* i *et tout* $x \in G$:

(2) $$a_i(xH_i) = \{ a_i(x) \};$$

(3) $$a_1(x)\, a_2(x)\, a_3(x) = 1.$$

Alors, il existe trois fonctions b_{12}, b_{23}, b_{31} : $G \to A$ *telles qu'on ait, pour toute permutation circulaire* (i, j, k) de $(1, 2, 3)$:

(4) $$a_j(x) = b_{ij}(x)^{-1}\, b_{jk}(x)$$

et

(5) $$b_{ij}(xH_{ij}) = \{ b_{ij}(x) \}.$$

Preuve. — Soient G' le sous-groupe de G engendré par les H_i et S un système de représentants des classes latérales à gauche de G' dans G. Les hypothèses et assertions de l'énoncé se décomposent en hypothèse et assertions analogues pour les fonctions $a_{i,s}$: $G' \to A$ $(s \in S)$ définies par $a_{i,s}(x) = a_i(sx)$. On ne nuit donc pas à la généralité en supposant que $G = G'$. De même, après multiplication des a_i à droite et à gauche par des constantes appropriées, nous pouvons supposer que $a_i(1) = 1$.

On désignera toujours par (i, j, k) une permutation circulaire de $(1, 2, 3)$. Soient $P = \{ (x, y) \in G \times G \mid x^{-1}y \in H \}$ et soit f_{ij} : $P \to A$ définie par

(6) $$f_{ij}(x, y) = \begin{cases} 1 & \text{si } x^{-1}y \in H_i \cup H_j; \\ a_j(x)\, a_j(y)^{-1} & \text{si } x^{-1}y \in H_j \cup H_k; \\ a_i(x)^{-1} a_i(y) & \text{si } x^{-1}y \in H_k \cup H_i; \end{cases}$$

la cohérence de ces relations résulte de (2) et (3). Il est immédiat que les fonctions f_{ij} satisfont aux hypothèses du lemme 1 où l'on fait $B = H = \bigcup_i H_i$ et où l'on prend pour R l'ensemble de toutes les relations valables dans $H_{i'j'}$ entre éléments de $H_{i'} \cup H_{j'}$, pour $i'j' = 12$, 23, 31. Il existe donc des fonctions $b_{ij} : G \to A$ telles que $b_{ij}(1) = 1$ et que

(7) $$f_{ij}(x, y) = b_{ij}(x)^{-1}\, b_{ij}(y).$$

De (6) il résulte que les b_{ij} vérifient la condition (5) de l'énoncé. Posons

$$c_j(x) = b_{ij}(x)\, a_j(x)\, b_{jk}(x)^{-1}.$$

Faisant usage de (6) et (7), on vérifie que $c_j(x) = c_j(y)$ chaque fois que $x^{-1}y \in H$. Puisque H engendre G, il s'ensuit que $c_j(G) = \{ 1 \}$, ce qui établit (4).

3. Corollaire. — *Soient* G *un groupe fini,* H_i $(i = 1, 2, 3)$ *trois sous-groupes vérifiant la condition* (1) *du n°* 2, K *un corps de caractéristique* 0, M *un* KG-*module et* M_i *l'ensemble des points de* M *fixes par* H_i. *Alors, on a*

$$M_1 \cap (M_2 + M_3) = (M_1 \cap M_2) + (M_1 \cap M_3).$$

Par des réductions évidentes on se ramène successivement au cas où K est algébriquement clos, puis au cas où M est irréductible et enfin au cas où M est le module de la représentation régulière; alors, l'assertion n'est plus qu'une reformulation du théorème 2, A étant ici le groupe additif de K.

3. *Exemples*. — Indiquons deux situations où la condition (1) du n° 2 est vérifiée :

a. G est un groupe de Coxeter, c'est-à-dire un groupe défini par un système générateur S, les relations $s^2 = 1$ ($s \in S$) et un ensemble de relations de la forme $(ss')^m = 1$ ($s, s' \in S$; $m \in \mathbf{Z}$), et les H_i sont engendrés par des parties de S [*cf*. (³)].

b. G est un groupe avec BN-paire [*cf*. (⁴)] et les H_i sont des sous-groupes contenant B (sous-groupes paraboliques).

4. *Remarques*. — *a*. Dans le cas des exemples du n° 3, on a l'identité suivante, importante pour les applications géométriques :

$$(1) \qquad H_1 \cap (H_2 . H_3) = (H_1 \cap H_2) . (H_1 \cap H_3).$$

Cette identité peut encore s'exprimer comme suit :

(2) Pour toute permutation circulaire (i, j, k) de (1, 2, 3), soit $a_i \in H_{jk}$. Si $a_1 . a_2 . a_3 = 1$, il existe des éléments $b_i \in H_i$ ($i = 1, 2, 3$) tels que $a_j = b_i^{-1} . b_k$.

Étant donné l'analogie formelle de ces propriétés avec celles exprimées par le théorème 2 et son corollaire, on pourrait se demander si elles ne résultent pas, elles aussi, de la seule condition (1) du n° 2. Il n'en est cependant rien, ainsi qu'en témoigne le contre-exemple suivant : G est engendré par neuf éléments d_{ij} ($i, j = 1, 2, 3$), et défini par les trois relations $d_{1i} d_{3j} = d_{2j} d_{3i}$ ($ij = 12, 23, 31$), le sous-groupe H_i est engendré par les $d_{i'i}$ ($i' = 1, 2, 3$), et l'on pose $a_j = d_{1i} d_{2k}^{-1}$, où (i, j, k) est une permutation circulaire quelconque de (1, 2, 3).

b. Dans la démonstration du lemme 1, on n'a pas utilisé toute la force de l'hypothèse d'après laquelle R est un système complet de relations définissant G, mais seulement le fait que le quotient de N par le plus grand sous-groupe invariant de L contenant R ne possède pas d'homomorphisme non trivial dans A. La conclusion du lemme reste donc valable sous cette condition.

De même, on peut, dans le théorème 2, substituer à la condition (1) l'hypothèse plus faible suivante : (1') soit Q le produit libre des H_{ij} amalgamés suivant les H_i, et soit C le noyau de l'homomorphisme canonique de Q dans G; alors C ne possède pas d'homomorphisme non trivial dans A. Il s'ensuit encore que les conclusions du corollaire 3 sont valables dès que C ne possède pas d'homomorphisme non trivial dans le groupe additif de K.

(*) Séance du 31 mai 1965.

(¹) L. Solomon, *The orders of the finite Chevalley groups* (*Journal of Algebra*, à paraître).

(²) Une conversation avec J. Thompson, qui a signalé à l'auteur cette conjecture de L. Solomon, est à l'origine de la présente Note.

(³) J. Tits, *Groupes et géométries de Coxeter*, Notes polycopiées, Inst. des Hautes Études Sc., Paris, juin 1961.

(⁴) J. Tits, *Ann. Math.*, 80, 1964, p. 313-329.

(*Mathematisches Institut der Universität, Bonn, Wegelerstrasse 10, Allemagne.*)

THÉORIE DES NOMBRES. — *Évaluations asymptotiques dans certains semi-groupes.* Note (*) de M. **Paul Rémond**, présentée par M. Paul Montel.

Suite d'une Note de même titre ([1]). Les notations sont les mêmes que dans cette dernière.

1. Les théorèmes 1 et 2, énoncés dans notre Note précédente, restent valables en prenant une définition moins restrictive de la norme; cette définition est la suivante :

La norme est une fonction complètement multiplicative à valeur réelle, définie sur $\mathcal{E}(E^*)$, qui vérifie :

$$Ne = 1 \qquad \text{si } A \neq e, \quad NA > 1.$$

2. *Minorant et majorant du nombre t introduit dans le théorème* 2. — Si le groupe de composition des classes est cyclique, t est égal à l'ordre m de ce groupe, et réciproquement. Si ce groupe n'est pas cyclique, on a

$$t_1 + t_2 + \ldots + t_l - l < t < m,$$

$t_1, t_2, \ldots, t_l$ étant les coefficients de torsion du groupe.

II. La classe principale d'une partition $\mathcal{T}'$ d'un semi-groupe $\mathcal{D}$ est un semi-groupe; les éléments indécomposables de ce semi-groupe, dont nous avons évalué asymptotiquement le nombre dans le théorème 2, forment un système de générateurs de ce semi-groupe. Le semi-groupe considéré n'est pas à factorisation unique. Nous avons obtenu une évaluation asymptotique de la valeur moyenne de la fonction égale au nombre de factorisations d'un élément en éléments indécomposables. Dans ce but, nous avons utilisé un théorème taubérien d'Ingham ([3]) et des méthodes d'arithmétique analytique inspirées de Delange ([2]). Le résultat est contenu dans le théorème suivant :

Théorème 3. — *Soit* C_0 *la classe principale d'une partition* $\mathcal{T}'$ *d'un semi-groupe* $\mathcal{D}$. *Tout élément* B *de* C_0 *est factorisable en un produit d'éléments de* C_0 *indécomposables dans* C_0; *si* $n(B)$ *désigne le nombre de factorisations de* B, *la valeur moyenne de la fonction* $n(B)$, *prise sur les éléments de* C_0 *de norme au plus égale à* x, *est équivalente, lorsque* x *tend vers l'infini, à*

$$\exp[P(\operatorname{Log}\operatorname{Log} x, \operatorname{Log}\operatorname{Log}\operatorname{Log} x)],$$

P *désignant un polynome de degré* t $(t \geq 2)$ *par rapport à l'ensemble des deux variables* $\operatorname{Log}\operatorname{Log} x$ *et* $\operatorname{Log}\operatorname{Log}\operatorname{Log} x$; *le terme prépondérant de ce polynome pour* x *infini, est* $K/t\,(\operatorname{Log}\operatorname{Log} x)^t$.

III. Application aux idéaux de l'anneau des entiers d'un corps de nombres algébriques (plus simplement, idéaux du corps). — Landau ([4]) a défini, dans l'ensemble des idéaux d'un corps de nombres

algébriques, premiers avec un idéal donné F, des relations d'équivalence (mod F). Il distingue les relations d'équivalence (mod F) au sens strict, au sens large, au sens le plus large. L'équivalence au sens ordinaire est identique à l'équivalence (mod l'idéal unité) au sens le plus large.

En utilisant les propriétés des caractères du groupe des classes de Landau et en transposant une démonstration de Delange ([5]), il est facile d'établir le théorème suivant :

THÉORÈME 4. — *Chaque classe déterminée par une relation d'équivalence* (mod F) *de Landau (sens strict, sens large, sens le plus large) et, en particulier, chaque classe au sens ordinaire, contient un ensemble régulier de densité strictement positive d'idéaux premiers. Le semi-groupe* $\mathfrak{S}(H^*)$ *des idéaux premiers avec* F *est un semi-groupe* $\mathfrak{V}$. *Si le nombre des classes est strictement supérieur à un, ces classes déterminent une partition* $\mathfrak{T}'$ *de ce semi-groupe; de plus, les ensembles réguliers d'éléments premiers contenus dans les classes ont même densité.*

L'équirépartition asymptotique des idéaux entre les classes d'équivalence (mod F) de Landau est donc un cas particulier du théorème 1.

Les théorèmes 2 et 3 donnent des résultats nouveaux; bornons-nous à citer ces résultats dans le cas classique des classes au sens ordinaire.

COROLLAIRE DU THÉORÈME 4. — *Dans un corps de nombres algébriques, le nombre d'idéaux principaux, de norme au plus égale à x, qui sont indécomposables en un produit de deux idéaux principaux (tous deux différents de l'idéal unité) est équivalent, lorsque x tend vers l'infini, à*

$$K\frac{x(\operatorname{Log}\operatorname{Log}x)^{t-1}}{\operatorname{Log}x},$$

K *et t dépendent du corps, t est un entier strictement supérieur à un si le nombre des classes est strictement supérieur à un; si* $t=1$, *tous les idéaux sont principaux, on retrouve le théorème sur les idéaux premiers.*

Tout idéal principal B est factorisable de $n(B)$ manières différentes en un produit d'idéaux principaux indécomposables (en produit d'idéaux principaux). Si l'anneau des entiers n'est pas principal, la valeur moyenne de la fonction $n(B)$, prise sur l'ensemble des idéaux principaux de norme au plus égale à x, est équivalente, pour x infini, à

$$\exp[P(\operatorname{Log}\operatorname{Log}x, \operatorname{Log}\operatorname{Log}\operatorname{Log}x)],$$

P étant un polynome répondant aux conditions du théorème 3.

Si l'anneau des entiers est principal, cette valeur moyenne est évidemment égale à un.

(*) Séance du 31 mai 1965.

([1]) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4179.

([2]) DELANGE, *Bull. Soc. Roy. Sciences Liège*, 30e année, nos 9-10, 1961, p. 404-415.

([3]) INGHAM, *Ann. Math.*, 42, 1941.

([4]) LANDAU, *Math. Z.*, 2, 1918, p. 52-154.

([5]) DELANGE, *Ann. Scient. Éc. Norm. sup.*, (3), 73, 1956, *voir* p. 38-40.

(93, *cours Fauriel, Saint-Étienne, Loire*).

THÉORIE DES NOMBRES. — *Complément au théorème métrique de Koksma dans* **R** *et dans* $\mathbf{Q}_p$. Note (*) de M. **Jean Chauvineau** présentée par M. Paul Montel.

On s'intéresse, d'abord dans **R**, puis dans $\mathbf{Q}_p$, aux suites *équiréparties* [e. r.]. Une suite formelle (X_n), où $n \in \mathbf{Z}^+$, sera appelée la suite X_n.

1.1. Notations et définitions. — Soient **R** le corps des réels, **Z** l'anneau des entiers rationnels, $\mathbf{Z}^+$ l'ensemble des entiers naturels. Soit **r** un système borné de représentants du groupe quotient **R/Z** des réels modulo 1. Tout $x \in \mathbf{R}$ admet une décomposition unique

$$x = [x]_{\mathbf{r}} + \langle x \rangle_{\mathbf{r}}, \qquad \text{où} \quad [x]_{\mathbf{r}} \in \mathbf{Z}, \quad \langle x \rangle_{\mathbf{r}} \in \mathbf{r}.$$

Soit $[x]_{[0,1[} = [x]$, $\langle x \rangle_{[0,1[} = \langle x \rangle$, d'où $\langle x \rangle_{\mathbf{r}} \equiv \langle x \rangle \pmod 1$. On pose $e(x) = e^{2i\pi x}$ pour tout $x \in \mathbf{R}$, de sorte qu'on a

$$|e(x) - 1| \leq 2\pi \min(\langle x \rangle, 1 - \langle x \rangle) \leq 2\pi |x| \quad \text{pour tout } x \in \mathbf{R}.$$

Rappelons les définitions suivantes (1) :

a. La suite x_n de **Z** est dite *e. r.* (mod k) *dans* **Z**, où k entier ≥ 2, si et seulement si $\lim_{N \to \infty} (N, h, k)_x / N = k^{-1}$ pour tout $h = 0, 1, \ldots, k-1$ (2) ; pour qu'il en soit ainsi, il faut et il suffit qu'on ait

$$\sum_{1 \leq n \leq N} e\left(\frac{hx_n}{k}\right) = o(N) \quad \text{pour tout } h = 1, 2, \ldots, k-1.$$

b. La suite x_n de **Z** est dite *e. r. dans* **Z** si et seulement si elle est e. r. (mod k) dans **Z** pour tout entier $k \geq 2$.

1.2. Lemme 1. — *Soit* **r** *un système borné de représentants de* **R/Z**; *pour que la suite* x_n *de* **R** *soit e. r.* (mod 1), *il faut et il suffit que, pour tout entier* $k \geq 2$, *la suite* $[kx_n]_{\mathbf{r}}$ *soit e. r.* (mod k) *dans* **Z**.

Nécessité : la suite $k\langle x_n \rangle_{\mathbf{r}}$ est e. r. (mod k) dans $k\mathbf{r}$(3); or, il existe une partition de $k\mathbf{r}$ en k ensembles $j + \mathbf{r}$ (mod k), où j décrit un système complet de restes (mod k); donc la suite $[k\langle x_n \rangle_{\mathbf{r}}]_{\mathbf{r}}$ est e. r. (mod k) dans **Z**, et d'autre part $[kx_n]_{\mathbf{r}}$ est congru (mod k) à $[k\langle x_n \rangle_{\mathbf{r}}]_{\mathbf{r}}$.

Suffisance : on pose, pour $h = 1, 2, \ldots, k-1$ et $k \geq 2$:

$$\sigma_N(h, k) = \frac{1}{N} \sum_{1 \leq n \leq N} e\left(\frac{h}{k}[kx_n]_{\mathbf{r}}\right), \qquad s_N(h, k) = \frac{1}{N} \sum_{1 \leq n \leq N} e(hx_n)\left(e\left(-\frac{h}{k}\langle kx_n \rangle_{\mathbf{r}}\right) - 1\right).$$

Posant $M = \sup |t|$ pour $t \in \mathbf{r}$, on obtient

$$A_N = \left|\frac{1}{N} \sum_{1 \leq n \leq N} e(hx_n)\right| \leq |\sigma_N(h, k)| + |s_N(h, k)| \leq |\sigma_N(h, k)| + \frac{2\pi h M}{k}.$$

Puisque $\sigma_N(h, k) = o(1)$, la limite supérieure de A_N, quand $N \to \infty$, est $\leq 2\pi h M k^{-1}$ pour $h \in \mathbf{Z}^+$ et $k > h$, ce qui, h étant fixé, exige, puisque k est arbitrairement grand, que le critère de Weyl soit vérifié.

1.3. Soit I un intervalle de $\mathbf{R}$ et soit une suite f_n d'applications dérivables de I dans $\mathbf{R}$; on pose $F_{m,n} = f_m - f_n$. Introduisons les deux conditions suivantes :

(K_1) *Pour tout couple d'entiers naturels* (m, n), *où* $m \neq n$, *la fonction* $F'_{m,n}$ *est monotone et de signe constant sur* I.

(K_2) *Il existe un réel* $c > 0$ *tel que, pour tout couple d'entiers naturels* (m, n), *où* $m \neq n$, *on ait* $|F'_{m,n}(x)| \geq c$ *pour* $x \in$ I.

On sait ([4]) que, si ces conditions sont satisfaites, alors la suite $f_n(x)$ de $\mathbf{R}$ est e. r. (mod 1) pour presque tous les $x \in$ I, et il en est de même de la suite $k^{-1} f_n(x)$, où k entier ≥ 2. Dès lors (lemme 1), pour tout entier $k \geq 2$, la suite $[f_n(x)]_{\mathbf{r}}$ est e. r. (mod k) dans $\mathbf{Z}$ pour presque tous les $x \in$ I. Il en résulte que l'ensemble des $x \in$ I tels que la suite $[f_n(x)]_{\mathbf{r}}$ ne soit pas e. r. dans $\mathbf{Z}$ a une mesure de Lebesgue nulle, et le théorème de Koksma dans $\mathbf{R}$ peut être complété comme suit :

Théorème 1. — *Soit* $\mathbf{r}$ *un système borné de représentants de* $\mathbf{R}/\mathbf{Z}$, *soit* I *un intervalle de* $\mathbf{R}$ *et soit une suite* f_n *d'applications dérivables de* I *dans* $\mathbf{R}$; *si* I *et* f_n *vérifient les conditions* (K_1) *et* (K_2), *alors, pour presque tous les* $x \in$ I, *la suite* $f_n(x)$ *est e. r.* (mod 1) *dans* $\mathbf{R}$ *et la suite* $[f_n(x)]_{\mathbf{r}}$ *est e. r. dans* $\mathbf{Z}$.

2.1. Notations et définitions. — Soient $\mathbf{Q}_p$ le corps des nombres p-adiques, $\mathbf{Z}_p$ l'anneau des entiers de $\mathbf{Q}_p$. Soit $\mathbf{r}_p$ un système borné de représentants du groupe quotient $\mathbf{Q}_p/\mathbf{Z}_p$ des p-adiques modulo 1; ainsi $\mathbf{r}_p$ contient seulement un entier rationnel et des rationnels qui, après réduction, ont pour dénominateur une puissance naturelle de p; en particulier, $\mathbf{r}_p$ pourra être la réunion $\mathbf{r}_{p,0}$ de $\{0\}$ et de l'ensemble des rationnels de la forme indiquée situés dans $]0, 1[$. Tout $x \in \mathbf{Q}_p$ admet une décomposition unique

$$x = [x]_{\mathbf{r}_p} + \langle x \rangle_{\mathbf{r}_p}, \qquad \text{où} \quad [x]_{\mathbf{r}_p} \in \mathbf{Z}_p, \quad \langle x \rangle_{\mathbf{r}_p} \in \mathbf{r}_p.$$

Soit $[x]_{\mathbf{r}_{p,0}} = [x]_p$, $\langle x \rangle_{\mathbf{r}_{p,0}} = \langle x \rangle_p$, d'où $\langle x \rangle_{\mathbf{r}_p} \equiv \langle x \rangle_p \pmod 1$. On pose $e_p(x) = e^{2i\pi\langle x \rangle_p}$ pour tout $x \in \mathbf{Q}_p$. Si $x \in \mathbf{Z} + \mathbf{r}_{p,0}$, on a $\langle x \rangle = \langle x \rangle_p$ et $e(x) = e_p(x)$.

Introduisons les définitions suivantes :

a. La suite x_n de $\mathbf{Z}_p$ est dite *e. r. d'ordre* k *dans* $\mathbf{Z}_p$, où $k \in \mathbf{Z}^+$, si et seulement si $\lim_{n \to \infty} (N, \alpha, k)_x / N = p^{-k}$ pour tout $\alpha \in \mathbf{Z}_p$ ([5]); pour qu'il en soit ainsi, il faut et il suffit qu'on ait

$$\sum_{1 \leq n \leq N} e_p\left(\frac{h x_n}{p^k}\right) = o(N) \quad \text{pour tout } h = 1, 2, \ldots, p^k - 1.$$

Ainsi la suite x_n de $\mathbf{Z}_p$ est e. r. dans $\mathbf{Z}_p$ si et seulement si elle est e. r. d'ordre k dans $\mathbf{Z}_p$ pour tout $k \in \mathbf{Z}^+$.

b. La suite x_n de $\mathbf{Q}_p$ est dite *e. r.* (mod 1) *dans* $\mathbf{Q}_p$ si et seulement si la suite $\langle x_n \rangle_p$ est e. r. dans [0, 1]; pour qu'il en soit ainsi, il faut et il suffit, puisque $e(h\langle x_n \rangle_p) = e_p(hx_n)$, qu'on ait

$$(1) \qquad \sum_{1 \leqq n \leqq N} e_p(hx_n) = o(N) \quad \text{pour tout } h \in \mathbf{Z}^+.$$

2.2. Lemme 2. — *Soit* $\mathbf{r}_p$ *un système borné de représentants de* $\mathbf{Q}_p/\mathbf{Z}_p$; *pour que la suite* x_n *de* $\mathbf{Q}_p$ *soit e. r.* (mod 1), *il faut et il suffit que, pour tout* $h \in \mathbf{Z}^+$, *la suite* $[p^k x_n]_{\mathbf{r}_p}$ *soit e. r. d'ordre* k *dans* $\mathbf{Z}_p$.

Nécessité : la suite $p^k \langle x_n \rangle_{\mathbf{r}_p}$ est e. r. (mod p^k) dans $p^k \mathbf{r}_p$; on en déduit comme précédemment que la suite $[p^k \langle x_n \rangle_{\mathbf{r}_p}]_{\mathbf{r}_p}$ est e. r. d'ordre k dans $\mathbf{Z}_p$, et d'autre part $[p^k x_n]_{\mathbf{r}_p} \in [p^k \langle x_n \rangle_{\mathbf{r}_p}]_{\mathbf{r}_p} + p^k \mathbf{Z}_p$.

Suffisance : on pose ici, pour $h = 1, 2, \ldots, p^k - 1$ et $k \in \mathbf{Z}^+$:

$$\sigma_N(h, k) = \frac{1}{N} \sum_{1 \leqq n \leqq N} e_p\left(\frac{h}{p^k}[p^k x_n]_{\mathbf{r}_p}\right)$$

et l'on obtient, avec $M = \sup |t|$ pour $t \in \mathbf{r}_p$:

$$A_N = \left| \frac{1}{N} \sum_{1 \leqq n \leqq N} e_p(hx_n) \right| \leqq |\sigma_N(h, k)| + \frac{2\pi h M}{p^k}.$$

Puisque $\sigma_N(h, k) = o(1)$, la limite supérieure de A_N, quand $N \to \infty$, est $\leqq 2\pi h M p^{-k}$ pour $h \in \mathbf{Z}^+$ et $k > \log h / \log p$; donc le critère (1) est vérifié.

2.3. Soit B une boule de $\mathbf{Q}_p$ et soit une suite f_n d'applications continues de B dans $\mathbf{Q}_p$; on pose $F_{m,n} = f_m - f_n$. Soit d'autre part E un ensemble de couples d'entiers naturels (m, n) contenant la diagonale de $\mathbf{Z}^+ \times \mathbf{Z}^+$; on pose

$$E_N = \text{card}\{(m, n) \in E \mid m \leqq N \text{ et } n \leqq N\} \qquad \text{pour} \quad N \in \mathbf{Z}^+.$$

Introduisons les deux conditions suivantes :

(C_1) *A tout couple d'entiers naturels* $(m, n) \notin E$ *est associé un entier rationnel* $\lambda_{m,n}$ *tel qu'on ait*

$$|F_{m,n}(x) - F_{m,n}(y)|_p = p^{\lambda_{m,n}} |x - y|_p \qquad \text{pour} \quad x \in B, y \in B,$$

et tel que $\lambda_{m,n} \to \infty$ *quand* $\max(m, n) \to \infty$.

(C_2) *La série de terme général* E_N/N^3 *est convergente.*

On sait ([6]) que, si ces conditions sont satisfaites, alors la suite $f_n(x)$ de $\mathbf{Q}_p$ est e. r. (mod 1) pour presque tous les $x \in B$, et il en est de même de la suite $p^{-k} f_n(x)$, où $k \in \mathbf{Z}^+$. Dès lors (lemme 2), pour tout $k \in \mathbf{Z}^+$, la suite $[f_n(x)]_{\mathbf{r}_p}$ est e. r. d'ordre k dans $\mathbf{Z}_p$ pour presque tous les $x \in B$. Il en résulte comme précédemment (la mesure de Haar remplaçant ici

celle de Lebesgue) que le théorème de Koksma dans $\mathbf{Q}_p$ peut être complété comme suit :

THÉORÈME 2. — *Soit* $\mathbf{r}_p$ *un système borné de représentants de* $\mathbf{Q}_p/\mathbf{Z}_p$, *soit* B *une boule de* $\mathbf{Q}_p$ *et soit une suite* f_n *d'applications continues de* B *dans* $\mathbf{Q}_p$; *si* E, B, f_n *vérifient les conditions* (C_1) *et* (C_2), *alors, pour presque tous les* $x \in B$, *la suite* $f_n(x)$ *est e. r.* (mod 1) *dans* $\mathbf{Q}_p$ *et la suite* $[f_n(x)]_{\mathbf{r}_p}$ *est e. r. dans* $\mathbf{Z}_p$.

(*) Séance du 9 juin 1965.
(1) I. NIVEN, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 98, 1961, p. 52-61.
(2) Ici $(N, h, k)_x$ désigne le nombre des x_n tels que $1 \leq n \leq N$ et $x_n \equiv h \pmod{k}$.
(3) Cette suite est e. r. dans $k\mathbf{r}$ si la frontière de $\mathbf{r}$ est de mesure-$\mathcal{L}$ nulle.
(4) J. F. KOKSMA, *Compositio Mathematica*, 2, 1935, p. 250-258.
(5) Ici $(N, \alpha, k)_x$ désigne le nombre des x_n tels que $1 \leq n \leq N$ et $x_n \in \alpha + p^k\mathbf{Z}_p$.
(6) F. BERTRANDIAS, *Ensembles remarquables d'adèles algébriques*, *Thèse Sc. Math.*, Paris, 1965, chap. 5.

(133, *rue Saint-Dominique, Paris*, 7e.)

ARITHMÉTIQUE. — *Applications d'une propriété arithmétique des points exceptionnels d'ordre pair d'une cubique de genre* 1. Note (*) de M. **Yves Hellegouarch**, présentée par M. René Garnier.

Dans la première partie nous allons illustrer le résultat de la Note précédente (¹) par un exemple de points exceptionnels d'ordre 10. Dans la seconde partie nous retrouverons un résultat de Levi (²), à savoir : il n'existe pas de points rationnels d'ordre 14 sur une cubique de Weierstrass à coefficients rationnels.

1. *Exemple de points d'ordre* 10. — Partons de la cubique de Weierstrass :

$$Y^2 = X^3 - 3^3.39745X + 3^3.190.83135$$

qui possède (3.190,0) comme point d'ordre 2 et $(3.217, 2^3.3^5)$ comme point d'ordre 5.

Une translation sur X suivie de la transformation birationnelle :

$$x \to 3^{-2}x,$$
$$y \to 3^{-3}y,$$

nous donne

$$y^2 = x(x^2 + 190x - 5.3^5),$$

le point d'ordre 2 devenant (0,0) et le point d'ordre 5 devenant $P_1 = (3^2, 2^3.3^2)$.

La suite des multiples de P_1 est :

$$P_1 = (3^2, \quad 2^3.3^2),$$
$$P_2 = (3^4, \; -2^4.3^4),$$
$$P_3 = (3^4, \quad 2^4.3^4),$$
$$P_4 = (3^2, \; -2^3.3^2).$$

et les formules (6) de la Note précédente s'appliquent avec

$$U_1 = 3, \qquad V_1 = 4.2,$$
$$U_2 = 3^2, \qquad V_2 = -4.2^2.$$

Le calcul de G donne $G = 2^{13}.5$

On vérifie donc les remarques 4 et 5 de la Note précédente : D et G sont divisibles par 5 et 3^5 divise D, 2^5 divise $G/2^8$.

La cubique associée est

$$y'^2 = x'(x'^2 - 380x' + 2^{13}.5).$$

La transformation birationnelle

$$x' \to 2^{-2}x',$$
$$y' \to 2^{-3}y'$$

nous donne

$$y''^2 = x''(x''^2 - 95x'' + 2^9.5).$$

Cette cubique possède $P''_1 = (2^4, 2^4.3^2)$ comme point d'ordre 5. La suite des multiples de P''_1 est

$$\begin{aligned} P''_1 &= (2^4, \quad 2^4.3^2), \\ P''_2 &= (2^6, \; -2^6.3), \\ P''_3 &= (2^6, \quad 2^6.3), \\ P''_4 &= (2^4, \; -2^4.3^2), \end{aligned}$$

et les formules (7) s'écrivent :

$$U''_1 = 2.2, \qquad V''_1 = 3^2,$$
$$U''_2 = 2.2^2, \qquad V''_2 = -3.$$

On vérifie encore les remarques 4 et 5.

2. *Points exceptionnels d'ordre* 14. — Le résultat de la Note précédente va nous permettre de donner une nouvelle démonstration de l'impossibilité des points d'ordre 14, démonstration ne comportant pas de « descente infinie ».

Quitte à partir de la cubique associée nous pouvons supposer que le coefficient C de la cubique Γ est pair, ce qui nous permettra d'utiliser les formules (6).

Supposons P_1 d'ordre 7 et écrivons les relations d'alignement entre ses multiples. Ces relations se réduisent à :

$$(A) \quad \left\{ \begin{aligned} & a_1 a_2 a_3^2 (-\varepsilon a_3 a_1 + a_2^2) = 2 b_2 b_3 (b_2^2 b_3^2 - b_1^4) \\ & a_2 a_3 a_1^2 (a_1 a_2 + \varepsilon a_3^2) = 2\varepsilon' b_2 b_3 (b_3^2 b_1^2 - b_2^4) \\ & a_3 a_1 a_2^2 (-a_2 a_3 + a_1^2) = 2 b_3 b_1 (b_1^2 b_2^2 - b_3^4) \\ & 4 b_3 b_1 b_2^2 (b_2 b_3 - b_1^2) = a_1 a_2 (a_2^2 a_3^2 - a_1^3) \\ & 4 b_1 b_2 b_3^2 (\varepsilon' b_3 b_1 - b_2^2) = \varepsilon a_2 a_3 (a_3^2 a_1^2 - a_2^4) \\ & 4 b_2 b_3 b_1^2 (b_1 b_2 + \varepsilon' b_3^2) = a_3 a_1 (a_1^2 a_2^2 - a_3^4) \\ & \qquad \varepsilon = \pm 1, \qquad \varepsilon' = \pm 1, \end{aligned} \right.$$

où les a_i et b_j ne sont plus supposés positifs.

La première de ces relations, associée au fait que les entiers a_i, b_j soient premiers deux à deux, permet de voir que $2 b_1 b_2$ divise $-\varepsilon a_3 a_1 + a_2^2$.

Il existe donc des entiers λ_i, μ_j tels que :

$$(B) \quad \left\{ \begin{aligned} & \varepsilon a_3 a_1 - a_2^2 = 2\lambda_1 b_1 b_2, && b_2 b_3 - b_1^2 = \mu_1 a_1 a_2, \\ & a_1 a_2 + \varepsilon a_3^2 = 2\varepsilon' \lambda_2 b_2 b_3, && \varepsilon' b_3 b_1 - b_2^2 = -\varepsilon \mu_2 a_2 a_3, \\ & -a_2 a_3 + a_1^2 = 2\lambda_3 b_3 b_1, && b_1 b_2 + \varepsilon' b_3^2 = \mu_3 a_3 a_1. \end{aligned} \right.$$

En portant les relations (B) dans (A) on obtient :

$$(C) \quad \left\{ \begin{aligned} & \varepsilon a_3 a_1 + a_2^2 = -2 \frac{\mu_2}{\lambda_1} b_3^2, && b_2 b_3 + b_1^2 = -\frac{\lambda_1}{\mu_1} a_3^2, \\ & a_1 a_2 - \varepsilon a_3^2 = -2 \frac{\mu_3}{\lambda_2} b_1^2, && \varepsilon' b_3 b_1 + b_2^2 = -\varepsilon \frac{\lambda_2}{\mu_2} a_1^2, \\ & a_2 a_3 + a_1^2 = -2 \frac{\mu_1}{\lambda_3} b_2^2, && b_1 b_2 - \varepsilon' b_3^2 = \frac{\lambda_3}{\mu_3} a_2^2. \end{aligned} \right.$$

Si l'on remarque maintenant que μ_1 et a_3^2 sont nécessairement premiers entre eux, on voit que μ_1 divise λ_1. On voit de même que λ_1 divise $2\mu_2$. D'autre part l'un des b_i est pair, ce qui montre que les μ_i et les λ_i sont tous impairs.

Finalement on obtient

$$\pm\lambda_i = \pm\mu_i = \lambda \quad \text{(impair)}.$$

Montrons que $\lambda = \pm 1$. Pour cela on voit que les équations (B) entraînent

$$\begin{aligned} b_2 b_3 &\equiv b_1^2 \\ \varepsilon' b_3 b_1 &\equiv b_2^2 \qquad (\operatorname{mod} \lambda). \\ -b_1 b_2 &\equiv \varepsilon' b_3^2 \end{aligned}$$

En multipliant ces relations on a

$$2\varepsilon' (b_1 b_2 b_3)^2 \equiv 0 \qquad (\operatorname{mod} \lambda)$$

et puisque λ et $2(b_1 b_2 b_3)^2$ sont premiers entre eux, on a

$$\lambda = \pm 1.$$

On peut tirer des équations (B) et (C) des relations du type

$$2 b_2 b_3 = \mu_1 a_1 a_2 - \frac{\lambda_1}{\mu_1} a_3^2, \qquad \ldots.$$

Si l'on compare ces relations à (B) on obtient un système d'équations du genre

$$\lambda_1 = -\varepsilon, \qquad \varepsilon' \lambda_2 \mu_2 = 1, \qquad \ldots.$$

Ce système est compatible et entraîne

$$\varepsilon = \varepsilon' = 1, \qquad \lambda_i = \mu_j = -1.$$

Si l'on porte ce résultat dans (C), on obtient

$$\begin{aligned} -b_2 b_3 &> b_1^2, \\ -b_3 b_1 &> b_2^2, \\ b_1 b_2 &> b_3^2. \end{aligned}$$

En multipliant ces inégalités membre à membre on obtient

$$(b_1 b_2 b_3)^2 > (b_1 b_2 b_3)^2,$$

ce qui montre que l'existence d'un point d'ordre 7 est absurde.

Remarque. — On peut voir également que (B) et (C) ne possèdent que la solution triviale modulo 7, compte tenu des valeurs précédentes de ε, ε' et λ_i, μ_j.

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) *Comptes Rendus*, 260, 1965, p. 5989.

(2) B. Levi, *Atti Accademia di Torino*, 43, 1908, p. 120.

(108, *Boulevard de la Reine, Versailles.*)

TOPOLOGIE. — *Une remarque sur les classes de Thom.* Note (*) de M. **Weishu Shih**, transmise par M. Henri Cartan.

1. Désignons par $\mathcal{E}_{\mathbf{C}}(X)$ [resp. $\mathcal{E}^0_{\mathbf{R}}(X)$, $\mathcal{E}_{\mathbf{R}}(X)$] le semi-groupe commutatif (monoïde abélien) des classes d'isomorphismes de fibrés vectoriels complexes sur un CW-complexe fini X (resp. fibrés réels orientés de dimension paire, et fibrés réels orientés) par rapport à la somme de Whitney $\oplus$. Rappelons que K(X) [resp. KSO (X)] est le groupe de Grothendieck de $\mathcal{E}_{\mathbf{C}}(X)$ [resp. $\mathcal{E}_{\mathbf{R}}(X)$]; on pose

$$K^*(X) = K^0(X) \oplus K^1(X),$$

où $K^0(X) = K(X)$, $K^1(X) = \tilde{K}(\Sigma X)$ (ΣX la suspension de X et $\sim$ le groupe résuit) [1], et

$$H^{2*}(X) = \prod_i H^{2i}(X), \qquad H^*(X) = \prod_i H^i(X).$$

On note A un anneau commutatif avec unité contenant 1/2, et l'on pose

$$K_A(X) = K(X) \otimes_{\mathbf{Z}} A, \qquad K^*_A(X) = K^*(X) \otimes_{\mathbf{Z}} A.$$

K (resp. H^{2*}, ...) sont des foncteurs contravariants de la catégorie des CW-complexes dans celle des semi-groupes, la structure de semi-groupe étant définie par le produit tensoriel (resp. le cup-produit). Dans la suite, L désigne l'un des foncteurs K_A, K^*_A, H^{2*}, H^*, et $\mathcal{E}$ l'un des foncteurs $\mathcal{E}_{\mathbf{C}}$, $\mathcal{E}^0_{\mathbf{R}}$, $\mathcal{E}_{\mathbf{R}}$; on notera

$$\mathcal{H}om(\mathcal{E}, L)$$

le semi-groupe des morphismes de foncteurs; un tel morphisme sera aussi appelé une « classe caractéristique ». Notons $\mathcal{H}om^I(\mathcal{E}, L)$ le sous-groupe formé par les éléments *inversibles* de $\mathcal{H}om(\mathcal{E}, L)$. On a évidemment

$$\mathcal{H}om^I(\mathcal{E}_{\mathbf{C}}, L) \approx \mathcal{H}om(K, L), \qquad \mathcal{H}om^I(\mathcal{E}_{\mathbf{R}}, L) \approx \mathcal{H}om(KSO, L).$$

Exemples. — La classe d'Euler $\chi \in \mathcal{H}om(\mathcal{E}^0_{\mathbf{R}}, H^{2*})$. L'algèbre extérieure $\lambda_1(\xi)$ et l'algèbre extérieure alternée $\lambda_{-1}(\xi)$ de Grothendieck [2] d'un fibré complexe ξ définissent des éléments λ_1, $\lambda_{-1} \in \mathcal{H}om(\mathcal{E}_{\mathbf{C}}, K)$. Nous désignons par $\lambda^-_0 \in \mathcal{H}om(\mathcal{E}^0_{\mathbf{R}}, K)$ l'élément caractérisé [9] par la condition : « Pour tout fibré η orienté réel de dimension 2, on a

$$\lambda^-_0(\eta) = \xi - \bar{\xi},$$

où ξ est l'unique fibré complexe isomorphe à η comme fibré réel et $\bar{\xi}$ son conjugué ». $\lambda^- \in \mathcal{H}om(\mathcal{E}^0_{\mathbf{R}}, K_A)$ est défini par $\lambda^- = (1/2)\lambda^-_0$.

Nous désignons par $\dot{\eta}$ l'espace de Thom [10] d'un fibré vectoriel réel η (resp. complexe) et par $j : X \to \dot{\eta}$ l'application induite par la section

nulle de η. La structure multiplicative de L induit des produits externes

$$L(X) \otimes \tilde{L}(\dot{\eta}_1) \to \tilde{L}(\dot{\eta}_1),$$
$$\tilde{L}(\dot{\eta}_1) \otimes \tilde{L}(\dot{\eta}_2) \to \tilde{L}((\eta_1 \dot{\oplus} \eta_2)) \qquad [\eta_1, \eta_2 \in \mathcal{E}_{\mathbf{R}}(X)]$$

[où $\tilde{L}(\dot{\eta}) = L(\dot{\eta}, e)$, $e =$ le point d'identification de l'espace de Thom] qu'on notera multiplicativement.

2. Définition. — *Une classe fondamentale* $\mathcal{U}$ *pour* $(\mathcal{E}, L)$ *est la donnée, pour chaque fibré vectoriel* $\eta \in \mathcal{E}(X)$, *d'un élément* $\mathcal{U}(\eta) \in \tilde{L}(\dot{\eta})$ *vérifiant les conditions :*

(i) $\mathcal{U}(\eta)$ *est fonctoriel par rapport à l'image réciproque des fibrés ;*

(ii) $\mathcal{U}$ *est multiplicative, c'est-à-dire*

$$\mathcal{U}(\eta_1).\mathcal{U}(\eta_2) = \mathcal{U}(\eta_1 \oplus \eta_2) \qquad \text{pour } \eta_1, \eta_2 \in \mathcal{E}(X).$$

Une classe fondamentale $\mathcal{U}$ *est dite une classe de Thom, si le morphisme*

$$\varphi : \ L(X) \to \tilde{L}(\dot{\eta})$$

défini par $\varphi(x) = x\,\mathcal{U}(\eta)$ *est un isomorphisme de* A*-modules.*

Désignons dans la suite par

$$\mathcal{T}hom(\mathcal{E}, L) \quad \mathcal{F}on(\mathcal{E}, L)$$

l'ensemble des classes de Thom et celui des classes fondamentales pour $(\mathcal{E}, L)$.

Exemple. — L'opérateur elliptique D_0 [8] d'une variété riemannienne orientée de dimension paire conduit à définir, pour tout fibré vectoriel orienté de dimension paire, une classe fondamentale de l'espace de Thom [6]. On notera $\mathcal{U}_0^- \in \mathcal{F}on(\mathcal{E}_{\mathbf{R}}^0, K)$ le morphisme de foncteur ainsi défini; on vérifie (*cf.* exemple § 1) que $\tilde{j}(\mathcal{U}_0^-) = \lambda_0^-$.

Soit

$$\tilde{j} : \ \mathcal{F}on(\mathcal{E}, L) \to \mathcal{H}om(\mathcal{E}, L)$$

l'homomorphisme induit par la section nulle j : pour toute $\mathcal{U} \in \mathcal{F}on(\mathcal{E}, L)$, $\tilde{j}(\mathcal{U})$ est défini par : $\tilde{j}(\mathcal{U})(\eta) = j^*(\mathcal{U}(\eta))$, où $\eta \in \mathcal{E}(X)$ et

$$j^* : \ L(\dot{\eta}) \to L(X).$$

Théorème 1. — *L'homomorphisme* $\tilde{j}$ *est injectif dans chacun des trois cas suivants :*

$$\tilde{j}_1 : \ \mathcal{F}on(\mathcal{E}_{\mathbf{C}}, K) \to \mathcal{H}om(\mathcal{E}_{\mathbf{C}}, K);$$
$$\tilde{j}_2 : \ \mathcal{F}on(\mathcal{E}_{\mathbf{R}}^0, H^{2*}) \to \mathcal{H}om(\mathcal{E}_{\mathbf{R}}^0, H^{2*});$$
$$\tilde{j}_3 : \ \mathcal{F}on(\mathcal{E}_{\mathbf{R}}^0, K_\Lambda) \to \mathcal{H}om(\mathcal{E}_{\mathbf{R}}^0, K_\Lambda).$$

L'image de $\tilde{j}_1$ *se compose des* α *tels que* $\alpha(1_{\mathbf{C}}) = 0$, *où* $1_{\mathbf{C}}$ *est le fibré trivial complexe de dimension un. L'image de* $\tilde{j}_2$, *resp.* $\tilde{j}_3$ *se compose des* β *tels que* $\beta(2_{\mathbf{R}}) = 0$, *où* $2_{\mathbf{R}}$ *est le fibré réel trivial de dimension* 2.

On peut remarquer que l'algèbre extérieure alternée λ_{-1} vérifie $\lambda_{-1}(1_{\mathbf{C}}) = 0$, donc il existe une unique classe fondamentale, dite de Grothendieck [8]

$\mathfrak{U}_g \in \mathcal{F}on\,(\mathcal{E}_{\mathbf{C}}, \mathrm{K})$, telle que $\tilde{j}\,(\mathfrak{U}_g) = \lambda_{-1}$. De même, il existe une classe fondamentale de Bott ([9]) $\mathfrak{U}_b$ telle que $\tilde{j}(\mathfrak{U}_b) = \bar{\lambda}^{-1}$. L'unique classe fondamentale $\mathfrak{U}_t \in \mathcal{F}on(\mathcal{E}_{\mathbf{R}}^0, \mathrm{H}^{2*})$ telle que $\tilde{j}(\mathfrak{U}_t) =$ la classe d'Euler, n'est autre que la classe de Thom [(9), (10)]. On désigne par $\mathfrak{U}^- \in \mathcal{F}on(\mathcal{E}_{\mathbf{R}}^0, \mathrm{K}_\Lambda)$, l'unique classe fondamentale telle que $\tilde{j}(\mathfrak{U}^-) = \lambda^-$.

Remarque. — Le morphisme canonique $\theta : \mathcal{F}on\,(\mathcal{E}_{\mathbf{R}}^0, \mathrm{K}) \to \mathcal{F}on(\mathcal{E}_{\mathbf{C}}, \mathrm{K})$ induit par le fibré réel orienté sous-jacent d'un fibré complexe, vérifie $\theta(\mathfrak{U}_0^-) = \lambda_1 . \mathfrak{U}_b$.

Définissons les applications suivantes :

$$\begin{aligned} \rho_g, \rho_b &: \mathcal{H}om(\mathcal{E}_{\mathbf{C}}, \mathrm{K}) \to \mathcal{F}on(\mathcal{E}_{\mathbf{C}}^0, \mathrm{K});\\ \rho_t &: \mathcal{H}om(\mathcal{E}_{\mathbf{R}}^0, \mathrm{H}^{2*}) \to \mathcal{F}on(\mathcal{E}_{\mathbf{R}}^0, \mathrm{H}^{2*})\\ \rho^- &: \mathcal{H}om(\mathcal{E}_{\mathbf{R}}^0, \mathrm{K}_\Lambda) \to \mathcal{F}on(\mathcal{E}_{\mathbf{R}}^0, \mathrm{K}_\Lambda)\end{aligned}$$

par les formules

$$\begin{aligned} &\rho_g(\alpha) = \alpha.\mathfrak{U}_g, \quad \rho_b(\alpha) = \alpha.\mathfrak{U}_b, && \text{où } \alpha \in \mathcal{H}om\,(\mathcal{E}_{\mathbf{C}}, \mathrm{K});\\ &\rho_t(\beta) = \beta.\mathfrak{U}_t, && \text{où } \beta \in \mathcal{H}om(\mathcal{E}_{\mathbf{R}}^0, \mathrm{H}^{2*});\\ &\rho^-(\gamma) = \gamma.\mathfrak{U}^-, && \text{où } \gamma \in \mathcal{H}om(\mathcal{E}_{\mathbf{R}}^0, \mathrm{K}_\Lambda).\end{aligned}$$

Théorème 2. — *Les applications* ρ_g, ρ_b, ρ_t *et* ρ^- *sont bijectives. Chacune d'elles induit une bijection de l'ensemble des éléments inversibles* $\mathcal{H}om^1(\mathcal{E}, \mathrm{L})$ *sur* $\mathcal{T}hom\,(\mathcal{E}, \mathrm{L})$ *(l'ensemble des classes de Thom).*

Dans les trois cas du théorème 1, on définit l'application τ par composition :

$$\tau : \mathcal{H}om^0(\mathcal{E}, \mathrm{L}) = \mathrm{Im}\,\tilde{j} \xrightarrow{\tilde{j}^{-1}} \mathcal{F}on\,(\mathcal{E}, \mathrm{L}) \xrightarrow{\rho^{-1}} \mathcal{H}om(\mathcal{E}, \mathrm{L}).$$

Elle intervient dans le théorème de Riemann-Roch différentiable. Le composé du caractère de Chern avec le conjugué de l'algèbre extérieure alternée : $\mathrm{ch}\,\bar{\lambda}\circ_{-1} \in \mathcal{H}om^0(\mathcal{E}_{\mathbf{C}}, \mathrm{H}_{\mathbf{Q}}^{2*})$ satisfait à la relation

$$\tau(\mathrm{ch} \circ \bar{\lambda}_{-1}) = \mathrm{Todd}^{-1},$$

l'inverse de la classe de Todd.

3. La démonstration des théorèmes ci-dessus se déduit du lemme suivant :

Lemme. — *Le sous-groupe de torsion du groupe de Grothendieck* $\mathrm{K}\,(\mathrm{MSO}\,(2\,n))$ *de l'espace de Thom universel* $\mathrm{MSO}\,(2\,n)$ *est* 2-primaire *et isomorphe à* $\mathrm{K}^1(\mathcal{S}(2\,n))$, *où* $\mathcal{S}(2\,n)$ *est le fibré en sphères associé au fibré, universel du groupe* $\mathrm{SO}(2\,n)$. *En outre, l'homomorphisme induit par la section nulle et l'inclusion de l'espace classifiant* BT_n *du tore maximal* T_n *de* $\mathrm{SO}(2\,n)$:

$$\mathrm{K}\,(\mathrm{MSO}\,(2n))/\mathrm{K}^1\,(\mathcal{S}\,(2n)) \to \mathrm{K}\,(\mathrm{BT}_n) \approx \mathbf{Z}\,[[t_1, \ldots, t_n]]$$

est injectif; son image se compose des séries formelles qui sont symétriques divisibles par $t_1 \ldots t_n$ *et invariantes par le produit d'un nombre pair de substitutions de la forme*

$$t_i \to (1 + t_i) - (1 + t_i)^{-1}.$$

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) M. F. Atiyah et F. Hirzebruch, *Vector bundles and homogeneous spaces* (*Proceedings of Symposia of the American Mathematical Society*, III, 1961.

(2) A. Borel et J. P. Serre, *Bull. Soc. Math. Fr.*, 86, 1958, p. 97-136.

(3) R. Bott, *Lectures on* K (X), Harvard University, 1962.

(4) H. Cartan, Séminaire Cartan, 1961-1962, Exp. n° 1.

(5) A. Grothendieck, *Classes de faisceaux et théories de Riemann-Roch*, Princeton Notes, 1956.

(6) L. Illusie, Séminaire Cartan, 1963-1964.

(7) J. Milnor, *Lecture on Characteristic classes*, Princeton, 1956.

(8) R. Palais, *Differential operators on vector bundles* (Seminar on the Atiyah-Singer Index, Theorem, I. A. S., Princeton, 1963-1964).

(9) W. Shih, *Non stable characteristic class and topological index of classical elliptic operators* (Seminar on the Atiyah-Singer Index, Theorem, I. A. S., Princeton, 1963-1964).

(10) R. Thom, *Ann. Sc. Éc. Norm. Sup.*, 69, 1952, p. 109-182.

(*Institut des Hautes Études Scientifiques, Bures-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur certaines familles d'algorithmes donnant, sans condition de signe, l'abscisse de convergence simple d'une intégrale de Laplace-Stieltjes.* Note (*) de M. **Roger Chambrial**, présentée par M. Paul Montel.

De nombreux auteurs ont établi des algorithmes donnant, avec ou sans condition de signe, l'abscisse de convergence simple, σ_c^f, ou uniforme, σ_u^f, d'une série de Dirichlet,

$$(\mathcal{F}) \qquad \sum_{n=0}^{\infty} a_n e^{-s\lambda_n},$$

où (a_n) est une suite complexe quelconque, et (λ_n) une D-suite (c'est-à-dire une suite réelle, positive, strictement croissante et non bornée). On peut démontrer des résultats analogues pour une intégrale de Laplace-Stieltjes,

$$(f) \qquad \int_0^{\infty} e^{-st}\, d\alpha(t),$$

où α est une application de $\mathbf{R}_+ = [0, +\infty[$ dans $\mathbf{C}$, à variation bornée sur tout intervalle compact de $\mathbf{R}_+$, et $s = \sigma + i\tau$ une variable complexe. On retrouve alors les résultats connus pour $(\mathcal{F})$ lorsque α est une fonction en escalier dont les points de discontinuité sont les éléments d'une D-suite. Knopp [1], en particulier, a généralisé à (f) une relation de Kojima [2] exprimant σ_c^f sans condition de signe. Dans cette Note, on se propose d'étendre, à une N-suite, cet algorithme de Knopp relatif à la suite des entiers naturels, puis de généraliser, aux intégrales de Laplace-Stieltjes (f), deux familles d'algorithmes établis anciennement par Fujiwara et Kakeya pour les séries de Dirichlet $(\mathcal{F})$. Ces trois familles d'algorithmes s'étendent aussi (en utilisant une technique plus fine) à l'abscisse de convergence uniforme de (f).

La D-suite (μ_n) est dite une N-suite si

$$\exists\, h_1 > 0, \qquad \exists\, h_2 > 0, \qquad \forall\, n \in \mathbf{N} : \ \mu_{n+1} - \mu_n \in [h_1, h_2] \qquad \text{avec} \quad \mu_0 = 0.$$

On énonce les trois propositions suivantes :

P_1. Proposition I [Algorithme de Knopp relatif à une N-suite (μ_n)]. — *Pour que $l \in \overline{\mathbf{R}}$ soit égal à l'abscisse de convergence simple σ_c^f de (f), il faut et il suffit que*

$$l = \lim \operatorname{Sup} \left\{ \left(\frac{1}{\mu_n} \right) \operatorname{Log} \left[\operatorname*{Sup}_{t \in [\mu_n, \mu_{n+1}]} |\alpha(t) - \alpha(\mu_n)| \right] \right\}, \qquad n \to \infty.$$

P_2. Proposition II. — *Pour que $l \in \overline{\mathbf{R}}$ soit égal à l'abscisse de convergence simple σ_c^f de (f), il faut et il suffit que*

$$l = \lim \operatorname{Sup} \left\{ \left(\frac{1}{t} \right) \operatorname{Log} \left[e^{-\varphi(t)} \left| \int_0^t e^{\varphi(u)}\, d\alpha(u) \right| \right] \right\}, \qquad t \to \infty,$$

où φ est une application dérivable de $\mathbf{R}_+$ dans $\mathbf{R}$, vérifiant les deux conditions suivantes :

$$(C_1) \qquad \lim \varphi'(t) = +\infty, \qquad t \to +\infty,$$

$$(C_2) \qquad \exists k > 0 : \lim \left[\left(\frac{1}{t^k} \right) \varphi'(t) \right] = 0, \qquad t \to +\infty.$$

P_3. Proposition III. — *Pour que $l \in \bar{\mathbf{R}}$ soit égal à σ_c^f, il faut et il suffit que*

$$l = \lim \operatorname{Sup} \left\{ \left(\frac{1}{\mu_n} \right) \operatorname{Log} \left[\operatorname{Sup}_{t \in [\mu_n, \mu_{n+1}]} \left| \int_{\mu_n}^{t} e^{\varphi(u) - \varphi(t)} \, d\alpha(u) \right| \right] \right\}, \qquad n \to \infty,$$

ou φ est une application dérivable de $\mathbf{R}_+$ dans $\mathbf{R}$, vérifiant les conditions (C_1) *et* (C_2).

On se limite à une démonstration succincte des conditions suffisantes.

Démonstration de P_1. — On pose

$$I_n = [\mu_n, \mu_{n+1}],$$
$$\alpha_n = \operatorname{Sup} | \alpha(t) - \alpha(\mu_n) |, \qquad t \in I_n,$$
$$l = \lim \operatorname{Sup} \left\{ \left(\frac{1}{\mu_n} \right) \operatorname{Log} \alpha_n \right\}, \qquad n \to +\infty.$$

a. $\forall \sigma_0 > l$, $\exists \sigma_1 : l < \sigma_1 < \sigma_0$, alors $\exists k > 0$, $\forall n \in \mathbf{N} : \alpha_n \leq k e^{\sigma_1 \mu_n}$.

Si $x \in [\mu_n, \mu_{n+1}[$, on a

$$\int_0^x e^{-\sigma_0 t} \, d\alpha(t) = \sum_{\nu=0}^{n-1} \int_{\mu_\nu}^{\mu_{\nu+1}} e^{-\sigma_0 t} \, d\alpha(t) + \int_{\mu_n}^{x} e^{-\sigma_0 t} \, d\alpha(t).$$

En majorant les intégrales du second membre après intégration par parties, on obtient

$$\left| \int_0^x e^{-\sigma_0 t} \, d\alpha(t) \right| \leq k_1 \sum_{\nu=0}^{\infty} e^{-(\sigma_0 - \sigma_1) \nu h_1}, \qquad \text{avec} \quad k_1 \in]0, +\infty[.$$

On en déduit que (f) converge dans le demi-plan $\{ s \in \mathbf{C} \mid \mathcal{R} s > \sigma_0 \}$, $\forall \sigma_0 > l$.

b. Si (f) converge pour $s = \sigma_0 \in \mathbf{R}$, on pose

$$\Lambda_n(t) = \int_{\mu_n}^{t} e^{-\sigma_0 u} \, d\alpha(u);$$

alors $\exists M > 0$, $\forall t \in \mathbf{R}_+ : |\Lambda_n(t)| \leq M$. $\forall t \in I_n$, on a

$$| \alpha(t) - \alpha(\mu_n) | = \left| \int_{\mu_n}^{t} e^{\sigma_0 u} \, d\Lambda_n(u) \right| \leq k_2 e^{\sigma_0 \mu_n}, \qquad \text{avec} \quad k_2 \in]0, +\infty[$$

D'où $\alpha_n \leq k_2 e^{\sigma_0 \mu_n}$ et $l \leq \sigma_0$.

Démonstration de P_2. — On remarque d'abord que

$$(C_3) \qquad \lim \left\{ \left(\frac{1}{t} \right) \varphi(t) \right\} = +\infty, \qquad t \to +\infty,$$

est une conséquence de (C_1), et l'on pose

$$\beta(t) = \int_0^t e^{\varphi(u)}\, d\alpha(u).$$

Alors, $\forall\, \sigma > l$ et pour t suffisamment grand :

$$|\beta(t)| \leqq e^{\varphi(t)+\sigma t},$$
$$\left(\frac{1}{t}\right)\varphi(t) + \sigma \geqq 1,$$
$$\varphi'(t) + \sigma \geqq 0,$$
$$\varphi'(t) \leqq t^k.$$

a. Si $l < \sigma_1 < \sigma_0$, et x et x' assez grands, on a

$$\left| \int_x^{x'} e^{-\sigma_0 t}\, d\alpha(t) \right| \leqq 2\, e^{-(\sigma_0-\sigma_1)x} + \int_x^{x'} [\, t^k + \sigma_0\,]\, e^{-(\sigma_0-\sigma_1)t}\, dt.$$

Il en résulte que (f) converge pour $s = \sigma_0$ ($\forall\, \sigma_0 > l$).

b. Réciproquement, supposant que (f) converge pour $s = \sigma_0 \in \mathbf{R}$, on pose

$$\gamma(t) = \int_0^t e^{-\sigma_0 u}\, d\alpha(u).$$

On a $\operatorname{Sup}_{t \in \mathbf{R}_+} |\gamma(t)| = M < +\infty$, et pour t assez grand :

$$\left| \int_0^t e^{\varphi(u)}\, d\alpha(u) \right| \leqq 2\,M\, e^{\varphi(t)+\sigma_0 t} + \Pi, \qquad \text{avec} \quad \Pi < +\infty.$$

On en déduit

$$\left| \int_0^t e^{\varphi(u)-\varphi(t)}\, d\alpha(u) \right| \leqq e^{\sigma_0 t}\left[2\,M + \Pi\, e^{-t\left[\left(\frac{1}{t}\right)\varphi(t)+\sigma_0\right]}\right] \qquad \text{et} \qquad l \leqq \sigma_0.$$

Démonstration de P_3. — Les notations étant les mêmes que précédemment, on pose

$$\beta_n(t) = \int_{\mu_n}^t e^{\varphi(u)}\, d\alpha(u).$$

a. On a

$$\int_x^{x'} e^{-\sigma_0 t}\, d\alpha(t) = \int_x^{\mu_{p+1}} e^{-\sigma_0 t}\, d\alpha(t) + \sum_{\nu=p+1}^{q-1} \int_{\mu_\nu}^{\mu_{\nu+1}} e^{-\sigma_0 t}\, d\alpha(t) + \int_{\mu_q}^{x'} e^{-\sigma_0 t}\, d\alpha(t).$$

En majorant les intégrales du second membre, après intégration par parties, on obtient

$$\lim \int_x^{x'} e^{-\sigma_0 t}\, d\alpha(t) = 0, \qquad x \to +\infty, \qquad x' \to +\infty.$$

Il en résulte la convergence de (f) pour $s = \sigma_0$ ($\forall\, \sigma_0 > l$).

b. On suppose que (f) converge pour $s = \sigma_0 \in \mathbf{R}$ et l'on pose

$$A_n(t) = \int_{\mu_n}^{t} e^{-\sigma_0 u}\, d\alpha(u).$$

Eu égard aux hypothèses, on trouve, si n est assez grand,

$$\forall\, t \in I_n : \quad \left| \int_{\mu_n}^{t} e^{\varphi(u)-\varphi(t)}\, d\alpha(u) \right| \leq k_1\, e^{\sigma_0 \mu_n}, \qquad \text{avec} \quad k_1 \in]0, +\infty[\,;$$

alors $l \leq \sigma_0$.

Dans le cas particulier où α est une fontion en escalier, les propositions P_1, P_2, P_3 permettent de retrouver des résultats sur les séries de Dirichlet, obtenus respectivement par Kojima [dont une démonstration nouvelle de l'algorithme a été donnée récemment par M. Blambert ([2])], Fujiwara et Kakeya.

(*) Séance du 9 juin 1965.

([1]) Knopp, *Math. Z.*, 54, 1951, p. 291-296.

([2]) M. Blambert, *Ann. Inst. Fourier*, 14, 1964, p. 509-518.

(1, *rue Marcoz, Chambéry, Savoie.*)

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Métriques conformes complètes et singularités isolées de fonctions sous-harmoniques.* Note (*) de M. **Alfred Huber**, transmise par M. Paul Montel.

On esquisse brièvement la démonstration d'une conjecture de M. Finn; à l'aide de celle-ci, on établit un critère de prolongement d'une fonction sous-harmonique en un point isolé.

On dira qu'un chemin γ dans le plan complexe **C** conduit vers le point z_0 (fini ou infini), si γ est une courbe continue joignant z_0 à $z_1 \neq z_0$ et si tout arc fermé de γ ne contenant pas z_0 est rectifiable.

Théorème 1. — *Soit u une fonction réelle, définie et de classe* C^2 *dans le domaine* $\Omega = \{z \mid R < |z| < \infty,\ R > 0\}$, *et telle que*

$$(a) \qquad \iint_\Omega |\Delta u|\, dx\, dy < \infty \qquad (z = x + iy),$$

$$(b) \qquad \int_\gamma e^{u(z)} |dz| = \infty$$

pour tout chemin γ *conduisant vers l'infini. Alors u admet la représentation*

$$(1) \qquad u(z) = \frac{1}{2\pi} \iint_\Omega \log\left|1 - \frac{z}{\zeta}\right| \Delta u(\zeta)\, d\xi\, d\eta + c.\log|z| + h(z) \qquad (\zeta = \xi + i\eta),$$

c désignant une constante et h étant une fonction harmonique dans Ω ET A L'INFINI.

Ce résultat répond à une question posée par M. Finn ([1]), qui a démontré la représentation (1) sous l'hypothèse supplémentaire que l'ensemble $\{z \mid \Delta u(z) < 0\}$ soit borné. Notre raisonnement s'appuie sur le lemme suivant :

Lemme. — *Soit* $v(z) = k \log|z| + q(z)$, *où k désigne un entier positif et q une fonction continue et surharmonique dans* **C**. *On suppose, en outre, que la variation totale de la mesure* Δq *soit finie, et que*

$$\int_\gamma e^{v(z)} |dz| = \infty$$

pour tout chemin γ *conduisant vers l'infini. Alors, pour tout compact donné* $K \subset \mathbf{C}$, *il existe une région* $\Omega \supset K$ *et une application conforme* φ *de* Ω *telles que :*

(*a*) φ *applique* Ω *sur un disque* $D = \{w \mid |w| < r\}$, *et* $\varphi(0) = 0$;

(*b*) *Soit* $e^{\tilde{v}(w)}|dw|$ *la transplantée selon* φ *de la métrique* $e^{v(z)}|dz|$. *Alors* $\tilde{v}$ *admet la représentation*

$$\tilde{v}(w) = k.\log|w| + \iint_D g(w, \omega)\, d\mu(e_\omega),$$

g désignant la fonction de Green de D *et* μ *une mesure positive.*

On démontre ce lemme par un procédé d'itération en partant d'un domaine limité par un « vrai cercle » (2) dans la métrique $e^{u(z)}|dz|$.

Le théorème 1 peut être étendu aux fonctions δ-sous-harmoniques [c'est-à-dire représentables comme différences de fonctions sous-harmoniques (3)]. On peut alors en déduire les résultats suivants :

THÉORÈME 2. — *Soit $u(z)$ δ-sous-harmonique dans*

$$\{z \mid 0 < |z| < R, R > 0\}.$$

Pour que u soit δ-sous-harmonique aussi au voisinage de 0, *il faut et il suffit que :*

(*a*) *La variation totale de la mesure Δu soit finie au voisinage de* 0;

(*b*) *Il existe un nombre réel α tel que*

$$\int_{\gamma} |z|^{\alpha} e^{u(z)} |dz| = \infty$$

pour tout chemin γ conduisant vers 0.

THÉORÈME 3. — *Soit $u(z)$ surharmonique dans* $\{z \mid 0 < |z| < R, R > 0\}$. *Pour que u puisse être prolongée en* 0 *comme fonction surharmonique, il faut et il suffit que :*

(*a*) *La variation totale de la mesure Δu soit finie au voisinage de* 0;

(*b*)
$$\int_{\gamma} |z|^{-1} e^{u(z)} |dz| = \infty$$

pour tout chemin γ conduisant vers 0.

THÉORÈME 4. — *Pour qu'une variété à courbure bornée* (4) *soit complète et de courbure intégrale finie, il faut et il suffit qu'elle puisse être engendrée par une métrique sous-harmonique* (5) *définie sur une surface de Riemann fermée.*

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) *Comment. Math. Helv.*, 40, 1965 (à paraître) et *Bull. Amer. Math. Soc.*, 70, 1964, p. 772-773.

(2) F. FIALA, *Comment. Math. Helv.*, 13, 1940-1941, p. 293-346.

(3) M. ARSOVE, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 75, 1953, p. 327-365.

(4) *Voir* A. D. ALEXANDROV, *Die innere Geometrie der konvexen Flächen*, Berlin, 1955, p. 491.

(5) *Voir* I. G. RECHETNIAK, *Sibirsk. Mat. J.*, 1, 1960, p. 88.

(*École Polytechnique fédérale*,
33, *Leonhardstrasse*, 8006 *Zürich*, *Suisse*.)

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — *Sur une classe d'équations différentielles non linéaires du deuxième ordre qui apparaît en Physique théorique.* Note (*) de M. **Ivan Bandić**, présentée par M. René Garnier.

1. Il s'agit de l'équation différentielle

$$(1)\qquad yy'' + ay'^2 + f(x)yy' = \varphi(x)\,q(y) \qquad \left(a = \text{Cte},\ y^{(\nu)} = \frac{d^\nu y}{dx^\nu}\right).$$

En introduisant la nouvelle variable indépendante t par la substitution

$$(2)\qquad x = x(t),$$

on pose ici un invariant de l'équation (1). Les résultats obtenus sont, ensuite, appliqués à certains cas de (1) qui apparaissent dans divers problèmes de la Physique théorique.

1.1. L'équation (1) se transforme au moyen de la substitution (2) en une équation de forme identique

$$(3)\qquad yy'' + ay'^2 + \mathcal{F}(t)yy' = \Phi(t)\,q(y) \qquad \left(y^{(\nu)} = \frac{d^\nu y}{dt^\nu}\right),$$

où

$$(4)\qquad f(x)\,x'^2 - x'' = x'\,\mathcal{F}(t)\,; \qquad \varphi(x)\,x'^2 = \Phi(t).$$

En éliminant la variable x' du système (4) on trouve

$$(5)\qquad \varphi(x)\exp 2\int f(x)\,dx = \Phi(t)\exp 2\int \mathcal{F}(t)\,dt,$$

d'où il résulte que l'expression

$$\mathcal{S} = \varphi(x)\exp 2\int f(x)\,dx$$

représente le semi-invariant absolu de l'équation (1) pour chaque transformation de forme (2).

1.2. Soit $y = y(t, c_1, c_2)$ l'intégrale générale de l'équation (3). Dans ce cas, on obtient de (4) l'intégrale générale de l'équation (1) sous la forme paramétrique

$$(6)\qquad y = y(t, c_1, c_2)\,; \qquad \int [\varphi(x)]^{\frac{1}{2}}\,dx = \int [\Phi(t)]^{\frac{1}{2}}\,dt,$$

où t joue le rôle de paramètre.

1.3. Soit maintenant $\mathcal{F}(t) = 0$, $\Phi(t) = \alpha$ ($\alpha = \text{Cte}$). Dans ce cas, on tire de (5)

$$(7)\qquad \varphi(x) = \alpha\exp\left(-2\int f(x)\,dx\right)$$

et (3) se réduit à l'équation

$$yy'' + ay'^2 = \alpha q(y), \tag{8}$$

laquelle, par la substitution

$$y' = z^{\frac{1}{2}}, \tag{9}$$

où z est la nouvelle fonction inconnue, se transforme en l'équation linéaire

$$yz' + 2az = 2\alpha q(y) \qquad \left(z' = \frac{dz}{dy}\right)$$

dont l'intégrale générale est

$$y^{2a} z = c_1 + 2\alpha \int y^{2a-1} q(y)\, dy. \tag{10}$$

L'intégrale générale de l'équation (1), dans laquelle est remplie la condition (7), résulte de (6), (7), (9) et (10),

$$\int y^a \left(c_1 + 2\alpha \int y^{2a-1} q(y)\, dy\right)^{-\frac{1}{2}} dy = 0(x, c_2), \tag{11}$$

où

$$0(x, c_2) = c_2 + \alpha^{\frac{1}{2}} \int \exp\left(-\int f(x)\, dx\right) dx.$$

2. Dans le présent paragraphe on applique les résultats de 1 aux cas sus-mentionnés de (1), qui apparaissent en diverses applications.

2.1. Dans le cas où $a = 0$, $q(y) = y^{n+1}$, (1) se réduit à l'équation intégrable d'Emden [1]

$$y'' + f(x) y' = \alpha y^n \exp\left(-2 \int f(x)\, dx\right) \tag{12}$$

dont l'intégrale générale est, d'après (11),

$$\int \left(c_1 + \frac{2\alpha}{n+1} y^{n+1}\right)^{-\frac{1}{2}} dy = 0(x, c_2). \tag{13}$$

2.2. Si l'on suppose que $a = -1$, $q(y) = y^3$, (1) se réduit à l'équation

$$yy'' - y'^2 + f(x) yy' = \alpha y^3 \exp\left(-2 \int f(x)\, dx\right),$$

laquelle, par la substitution

$$y = e^z, \tag{14}$$

où $z = z(x)$ est la nouvelle fonction inconnue, se transforme en l'équation d'Emden de boules de gaz isothermiques [2]

$$z'' + f(x) z' = \alpha e^z \exp\left(-2 \int f(x)\, dx\right) \tag{15}$$

dont l'intégrale générale est, d'après (11) et (14),

$$\int (c_1 + 2\alpha e^z)^{-\frac{1}{2}} dz = 0(x, c_2). \tag{16}$$

2.3. Lorsqu'on introduit dans (1) la supposition $a = m - 1$, $q(y) = y^{2-n}$, et la fonction inconnue $z = z(x)$, par la substitution

$$y = z \exp \frac{1}{2m} \int [p - f(x)] \, dx \qquad (p = \text{Cte}) \tag{17}$$

on obtient l'équation intégrable de J. Braude [3]

$$z^{n-2}[zz'' + (m-1)z'^2 + pzz'] + f_1(x) z^n = \varphi_1(x), \tag{18}$$

où

$$\begin{cases} f_1(x) = \dfrac{1}{m}\left[\dfrac{p^2}{4} - \Delta_2\left(\exp \dfrac{1}{2} \displaystyle\int f(x)\, dx\right)\right]; \\ \varphi_1(x) = \alpha \exp \displaystyle\int \left[\left(\dfrac{n}{2m} - 2\right) f(x) - \dfrac{np}{2m}\right] dx, \end{cases} \tag{19}$$

où par le symbole de forme $\Delta_2(u) = u''/u$ $(u = u(x))$ on a indiqué la dérivée relative du deuxième ordre de M. Petrović [4].

L'intégrale générale de (18) se trouve, d'après (11) et (17), en éliminant y du système

$$y = z \exp \frac{1}{2m} \int [p - f(x)] \, dx, \qquad \int y^{m-1}\left(c_1 + \frac{2\alpha}{2m - n} y^{2m-n}\right)^{-\frac{1}{2}} dy = 0(x, c_2). \tag{20}$$

2.4. Dans le cas où $n = 2$, $m = 1$, $p = 0$, (18) se réduit à l'équation

$$zz'' + f_1(x) z^2 = \varphi_1(x), \tag{21}$$

où, en vertu de (19),

$$f_1(x) = -\Delta_2\left(\exp \frac{1}{2} \int f(x)\, dx\right), \qquad \varphi_1(x) = \alpha \exp\left(-\int f(x)\, dx\right). \tag{22}$$

L'intégrale générale de l'équation (21), laquelle apparaît dans l'électronique [5], résulte de (11) et (20)

$$z = y \exp \frac{1}{2} \int f(x)\, dx, \qquad \int (c_1 + 2\alpha \ln y)^{-\frac{1}{2}} dy = 0(x, c_2). \tag{23}$$

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) R. BELLMAN, *Stability Theory of differential equations*, New-York, 1953.
(2) E. KAMKE, *Differentialgleichungen*, I, Leipzig, 1943, p. 562.
(3) J. BRAUDE, *Bull. Acad. Sc. U. R. S. S.*, n° 12, Kharkov, 1964.
(4) M. PETROVIĆ, *Monographie de l'Académie Serbe des Sciences*, III, Beograd, 1936.
(5) I. BANDIĆ, *Z. angew. Math. Mech.*, 13, n° 9, 1963, p. 429.

(Faculté de Pharmacie,
Deligradska 35, Beograd, Yougoslavie.)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur les espaces à connexion centro-affine.* Note (*) de M. **Vasile Cruceanu**, présentée par M. André Lichnerowicz.

On définit les espaces à connexion centro-affine et l'on donne certaines propriétés de ceux-ci.

1. Soit V_n une variété différentiable de classe C^∞ et ξ une section sur l'espace fibré $T(V_n)$ des vecteurs tangents à V_n. La section ξ nous permet alors de définir sur l'espace vectoriel tangent T_M en chaque point M de V_n une structure d'espace centro-affine avec le centre dans le point O déterminé par la condition $\overrightarrow{MO} = -\xi$ et nommé le *centre local.* Les repères affines (O, R), où $R = (\vec{E}_\alpha)$ $(\alpha, \beta, \gamma, \ldots = 1, 2, \ldots, n)$ seront nommés les *repères centro-affines relatifs au point* M, *associés à la section* ξ. L'ensemble $C(\xi, V_n)$ de tous les repères centro-affines relatifs aux divers points M de V_n peut être organisé comme un espace fibré principal de base V_n, nommé l'*espace fibré principal des repères centro-affines associé à la section* ξ *sur* $T(V_n)$. Le groupe structural de cet espace fibré sera la groupe centro-affine de l'espace à n dimensions.

Nous appelons connexion centro-affine sur V_n *une connexion infinitésimale sur l'espace fibré principal* $C(\xi, V_n)$ *associé à une section* ξ *sur* $T(V_n)$.

Étant donné un recouvrement de V_n par des voisinages ouverts U, munis de sections locales sur $C(\xi, V_n)$, une connexion centro-affine sur V_n associée à la section ξ, peut être définie en donnant en chaque voisinage U une 1-forme différentielle ω_U à valeurs dans l'algèbre de Lie du groupe centro-affine. Cette forme sera représentée localement par une matrice $n \times n$

$$\omega_U = (\omega^\alpha{}_\beta) \tag{1}$$

dont les éléments sont des 1-formes différentielles sur U. Lorsque $M \in U \cap V$ et

$$R_V^M = R_U^V A_V^U, \tag{2}$$

la condition de cohérence

$$\omega_V = A_V^{-1U} \omega_U A_V^U + A_U^V dA_V^U \tag{3}$$

doit être satisfaite.

2. Dans le recouvrement donné sur V_n, faisons correspondre aux sections locales sur $C(\xi, V_n)$ les sections locales sur l'espace fibré principal $E(V_n)$ des repères linéaires, définis par les repères formés avec les mêmes vecteurs $\vec{E}_\alpha$. Alors à la connexion centro-affine considérée sur V_n nous pouvons associer d'une manière naturelle la connexion linéaire sur V_n donnée par la 1-forme

$$\pi_U = \omega_U. \tag{4}$$

Cette connexion linéaire ne dépend pas du recouvrement donné et nous pouvons énoncer le résultat suivant.

Une connexion centro-affine sur V_n *est uniquement déterminée par la donnée d'un champ de vecteurs contravariants* ξ *et d'une connexion linéaire* ω *sur* V_n.

3. A une connexion centro-affine (ξ, ω) sur V_n nous pouvons associer d'une manière naturelle une connexion affine sur V_n au sens de Lichnerowicz [1]. Elle peut être définie dans le recouvrement donné par la connexion linéaire ω et la 1-forme vectorielle, contravariante caractéristique [2] $\Phi = \nabla\xi$, où ∇ est le symbole de la différentiation absolue relative à ω.

Une connexion affine associée d'une manière naturelle à une connexion centro-affine sur V_n peut être caractérisée par l'une des propriétés suivantes :

a. Elle admet un champ de points O dans les espaces tangents à V_n qui sont absolument correspondants dans la connexion.

b. Il existe sur V_n un champ de vecteurs contravariants $\overrightarrow{MO} = -\xi$ absolument concourants dans la connexion, au sens de A. Myller [3].

c. Le groupe d'holonomie non-homogène $\Phi(V_n)$ conserve un point O de l'espace tangent à V_n.

4. Considérons le développement d'un espace à connexion centro-affine V_n le long d'une courbe Γ de V_n sur l'espace centro-affine tangent dans un point $M_0 \varepsilon \Gamma$. Les repères centro-affines (O, R) des sections sur $C(\xi, V_n)$ seront représentés par les repères centro-affines (O, r) avec $r = (\vec{e}_\alpha)$, de l'espace tangent, qui satisfont aux équations de mouvement :

$$d\vec{O} = 0, \qquad dr = r\omega_R(dR). \tag{5}$$

La courbe Γ et les repères linéaires correspondants (M, R) seront représentés respectivement par une courbe γ et une famille de repères (m, r) satisfaisant aux équations de mouvement

$$d\vec{m} = r\,\nabla\xi_R(dR), \qquad dr = r\omega_R(dR). \tag{6}$$

Pour que les vecteurs tangents à Γ et γ en M_0 coïncident il faut et il suffit que

$$\nabla\xi = \theta, \tag{7}$$

où $\theta = (\theta^\alpha)$ est la 1-forme du corepère dual du repère R.

Nous appelons une connexion centro-affine qui satisfait à la condition (7) sur toute V_n, *connexion centro-affine normale*. En coordonnées locales, une connexion centro-affine normale sur V_n se caractérise par la condition

$$\nabla_\beta \xi^\alpha = \delta^\alpha_\beta. \tag{8}$$

Une courbe Γ de l'espace à connexion centro-affine sera une *géodésique centrale ou non-centrale* si elle se développe sur l'espace centro-affine

tangent dans un de ses points M_0, sur un segment de droite centrale ou non-centrale. En utilisant un paramètre affine, les géodésiques centrales seront données par

$$\frac{\nabla \xi^\alpha}{ds} = \xi^\alpha \tag{9}$$

et les géodésiques non-centrales par

$$\frac{\nabla^2 \xi^\alpha}{ds_1} = 0. \tag{10}$$

En particulier, si l'espace V_n est à connexion centro-affine normale, les géodésiques centrales seront les trajectoires du champ de vecteurs ξ.

5. La 2-forme de torsion pour une connexion centro-affine étant donnée en coordonnées locales par

$$\mathfrak{T}^\alpha = d(\nabla \xi^\alpha) + \omega^\alpha{}_\beta \wedge \nabla \xi^\beta \tag{11}$$

nous obtiendrons pour le tenseur de torsion l'expression

$$2\,T^\alpha{}_{\gamma\delta} = -R^\alpha{}_{\beta\gamma\delta}\xi^\beta. \tag{12}$$

On en obtient à l'aide de (8) les résultats suivants :

— Un espace à connexion centro-affine sans courbure est localement affine ($T^\alpha{}_{\gamma\delta} = 0$, $R^\alpha{}_{\beta\gamma\delta} = 0$).

— Un espace à connexion centro-affine normale est symétrique ($\nabla_\varepsilon T^\alpha{}_{\gamma\delta} = 0$, $\nabla_\varepsilon R^\alpha{}_{\beta\gamma\delta} = 0$) seulement s'il est localement affine.

— Un espace à connexion centro-affine normale est un espace de Ricci ($\nabla_\varepsilon T_\gamma = 0$, $\nabla_\varepsilon R_{\beta\gamma} = 0$) seulement s'il est Ricci spécial ($T_\gamma = 0$, $R_{\beta\gamma} = 0$).

6. Par des considérations duales nous pouvons introduire *les espaces à connexion cocentro-affine* et l'on obtient des résultats analogues. Par exemple, une connexion cocentro-affine sur V_n sera définie par une connexion linéaire ω et un champ de vecteurs covariants η sur V_n. A une telle connexion on peut associer d'une manière naturelle une connexion coaffine (4) déterminée par la même connexion linéaire ω et la 1-forme covariante caractéristique $g = \nabla \eta$.

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) A. Lichnerowicz, *Théorie globale des connexions et des groupes d'holonomie*. Éd. Cremonese, Roma 1955, p. 146.

(2) I. Cattaneo-Gasparini, *Ann. Scuola Norm. Sup. Pisa*, 10, 1956, p. 119.

(3) A. Myller, *Bull. Soc. Math. Fr.*, 56, 1928, p. 1.

(4) F. Maurer-Tison, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 240.

(*Séminaire Mathématique, Université « Al. I. Cuza », Jassy, Roumanie.*)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur la loi forte des grands nombres pour les variables aléatoires indépendantes à espérances mathématiques finies.* Note (*) de M. **Dominik Szynal**, présentée par M. Paul Lévy.

D'après la proposition classique de Kolmogoroff ([1]), la loi forte des grands nombres est vérifiée pour une suite $\{X_n\}$ de variables aléatoires indépendantes à variances finies $\sigma^2 X_n$, c'est-à-dire que $1/n\sum_{k=1}^{n}(X_k - EX_k)$ converge presque sûrement vers zéro, si la série de terme général $\sigma^2 X_n/n^2$ est convergente.

Cette proposition peut être renforcée.

Théorème. — *Soit* $\{X_n\}$ *une suite des variables aléatoires indépendantes à espérances mathématiques finies* $EX_n[E|X_n|<\infty$ *quel que soit* $n]$. *Posant* $X_n^0 = X_n - EX_n$, $S_n^0 = S_n - ES_n$, *où* $S_n = \sum_{k=1}^{n} X_k$, *on a :*

Si la série de terme général $E[X_n^{02}/(n^2 + X_n^{02})]$ *est convergente, alors* S_n^0/n *converge presque sûrement vers zéro.*

Démonstration. — Posons $X_n^* = X_n^0$ si $|X_n^0| < n$ et o si $|X_n^0| \geq n$, et

$$T_k^* = \frac{S_{n_k}^* - S_{n_{k-1}}^*}{n_k} = \frac{1}{n_k} \sum_{n > n_{k-1}}^{n_k} X_n^*,$$

où $1 < c' \leq n_k/n_{k-1} \leq c < \infty$ pour k suffisement grand.

Nous avons

$$\text{Prob}[X_n^0 \neq X_n^*] = \text{Prob}[|X_n^0| \geq n] = E\,\mathcal{I}_{[|X_n^0| \geq n]} \leq 2E\frac{X_n^{02}}{n^2 + X_n^{02}}\,\mathcal{I}_{[|X_n^0| \geq n]} \leq 2E\frac{X_n^{02}}{n^2 + X_n^{02}},$$

où $\mathcal{I}_A$ est l'indicateur de l'événement A, = 1 ou 0, suivant que A est réalisé ou non. Il résulte donc de l'hypothèse que la série de terme général $\text{Prob}[X_n^0 \neq X_n^*]$ est convergente. Il résulte du lemme d'équivalence [Loève ([2]), p. 233] que les suites S_n^0/n et S_n^*/n ne différent presque sûrement que par un nombre fini de termes.

Il suffit donc de démontrer que S_n^*/n converge presque certainement vers zéro.

D'après l'inégalité de Bienaymé-Tchebicheff, on a, quel que soit $\varepsilon > 0$:

$$\text{Prob}[|T_k^* - ET_k^*| \geq \varepsilon] \leq \frac{1}{\varepsilon^2} \sum_{n > n_{k-1}}^{n_k} \frac{\sigma^2 X_n^*}{n_k^2} \leq \frac{1}{\varepsilon^2} \sum_{n > n_{k-1}}^{n_k} \frac{\sigma^2 X_n^*}{n^2} \leq \frac{1}{\varepsilon^2} \sum_{n > n_{k-1}}^{n_k} E\frac{X_n^{*2}}{n^2}$$
$$\leq \frac{2}{\varepsilon^2} \sum_{n > n_{k-1}}^{n_k} E\frac{X_n^{*2}}{n^2 + X_n^{*2}} \leq \frac{2}{\varepsilon^2} \sum_{n > n_{k-1}}^{n_k} E\frac{X_n^{02}}{n^2 + X_n^{02}}.$$

La série de terme général $E[X_n^{02}/(n^2+X_n^{02})]$ étant convergente (par hypothèse), cette inégalité montre que la série de terme général $\text{Prob}[|T_k^*-ET_k^*|\geqq\varepsilon]$ est convergente quel que soit $\varepsilon>0$. Or, d'après le critère de la stabilité presque certaine [Loève (²), p. 253], la convergence de la série de terme général $\text{Prob}[|T_k^*-ET_k^*|\geqq\varepsilon]$ est la condition nécessaire et suffisante pour la convergence presque sûre vers zéro de $S_n^*/n-E(S_n^*/n)$. Cette convergence est donc établie.

Nous avons $EX_n^*\to EX_n^0=0$ et *a fortiori* $E(S_n^*/n)\to 0$. Puisque $(S_n^*/n)-E(S_n^*/n)$ converge presque sûrement vers zéro et $E(S_n^*/n)\to 0$, il résulte que S_n^*/n converge presque certainement vers zéro, ce qui établit le théorème.

Remarque. — A. Obretenoff (³) a démontré que la convergence de la série de terme général $E[X_n^{02}/(n^2+X_n^{02})]$ est la condition suffisante pour la stabilité presque sûre de S_n/n, c'est-à-dire pour la convergence presque sûre de $(S_n/n)-m(S_n/n)$ vers zéro, où $m(S_n/n)$ est une médiane de S_n/n. Ainsi le théorème ci-dessus renforce aussi son résultat.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(¹) A. KOLMOGOROFF, *Comptes rendus*, 191, 1930, p. 910.

(²) M. LOÈVE, *Probability Theory*, New York, 1960.

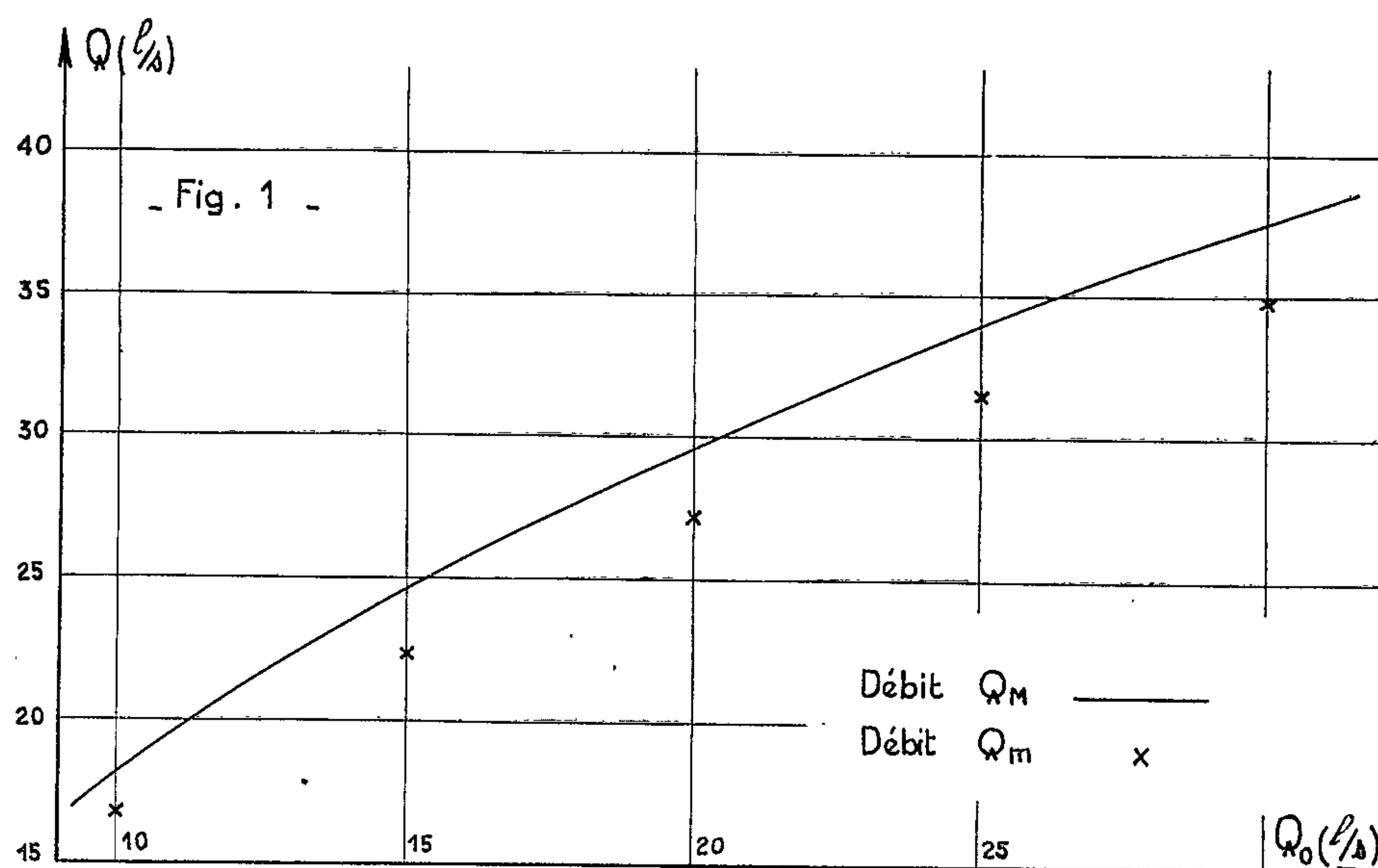
(³) A. OBRETENOFF, *Izv. Mat. Inst. Bulgar. Akad. Nauk*, 6, 1962, p. 5-13.

(*Université M. C. S., Lublin, Pologne.*)

HYDRAULIQUE. — *Étude expérimentale des manœuvres rythmiques dans une cheminée d'équilibre déversante avec débit d'apport.* Note (*) de MM. **Léopold Escande**, Membre de l'Académie et **Jacques Dat**.

Les résultats théoriques concernant les oscillations dues aux manœuvres rythmiques dans les cheminées d'équilibre déversantes recevant un débit d'apport sont en bon accord avec l'expérience.

Dans une Note précédente (1), l'un de nous a indiqué une méthode théorique permettant d'étudier les manœuvres rythmiques les plus dangereuses, c'est-à-dire celles qui provoquent le déversement maximal, dans le cas des cheminées d'équilibre de section constante recevant un débit d'apport en tenant compte des pertes de charge et des variations de la hauteur de chute consécutives à l'oscillation du plan d'eau.

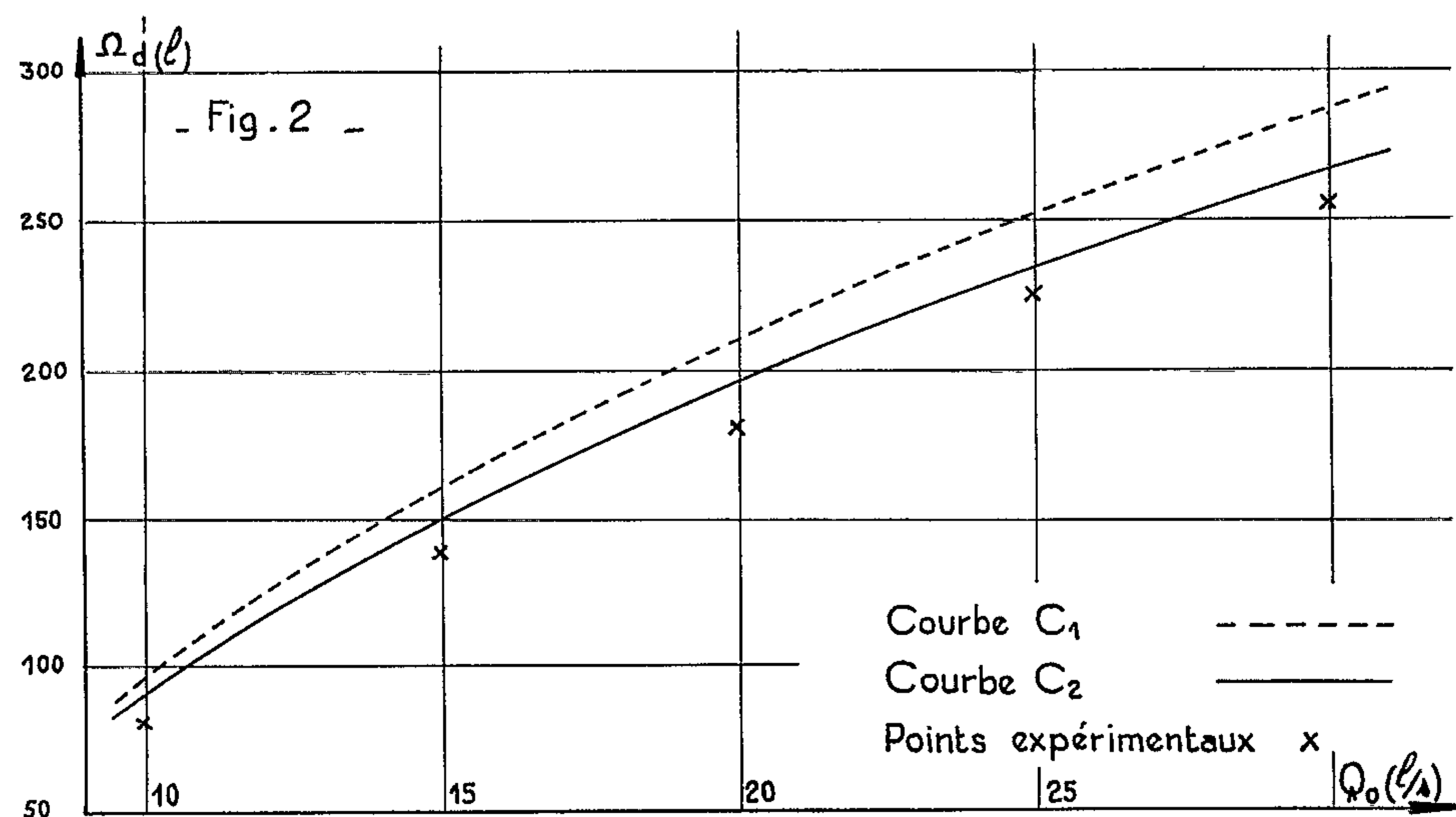


Les expériences relatées dans la présente Note ont pour but de vérifier le degré d'approximation obtenu par cette méthode, dans le cas où les manœuvres d'ouverture et fermeture agissent sur un orifice de section constante.

Dans une première hypothèse (hypothèse I), on suppose la longueur du seuil déversant infinie : durant tout le déversement, le plan d'eau demeure à la cote A du seuil déversant. Dans une deuxième hypothèse (hypothèse II), le seuil déversant n'est plus supposée de longueur infinie :

on admet que la contre-pression conserve, pendant toute la durée du déversement, la valeur qu'elle aurait lorsque le plan d'eau est à la cote $A + 0{,}5\, h_1$, h_1 étant la charge au-dessus du seuil laissant passer le débit Q_M défini plus loin.

Rappelons la succession de manœuvres considérées. A la fin d'un déversement, le plan d'eau descend dans la cheminée : on effectue une ouverture totale et pratiquement instantanée de l'orifice, quand le plan d'eau atteint la vitesse maximale en valeur absolue. La descente se trouve notablement amplifiée et lors de la remontée consécutive, on effectue une fermeture brusque au moment où le plan d'eau atteint sa vitesse maximale. On étudie le déversement consécutif.



L'étude expérimentale a été faite sur une installation pour laquelle $F = 0{,}20\ \text{m}^2$; $f = 0{,}0288\ \text{m}^2$; $L = 30{,}82$ m et pour trois autres valeurs différentes de la hauteur A du seuil déversant au-dessus du niveau statique :

$$A = 13{,}6,\quad 18{,}65 \quad \text{et} \quad 29{,}7\ \text{cm}.$$

Pour chacune d'elles, les manœuvres rythmiques ont été effectuées pour cinq valeurs suivantes du débit de régime permanent Q_0 de l'orifice :

$$Q_0 = 10,\quad 15,\quad 20,\quad 25 \quad \text{et} \quad 30\ \text{l/s},$$

le débit d'apport est resté constant pour toutes les expériences et égal à 10 l/s.

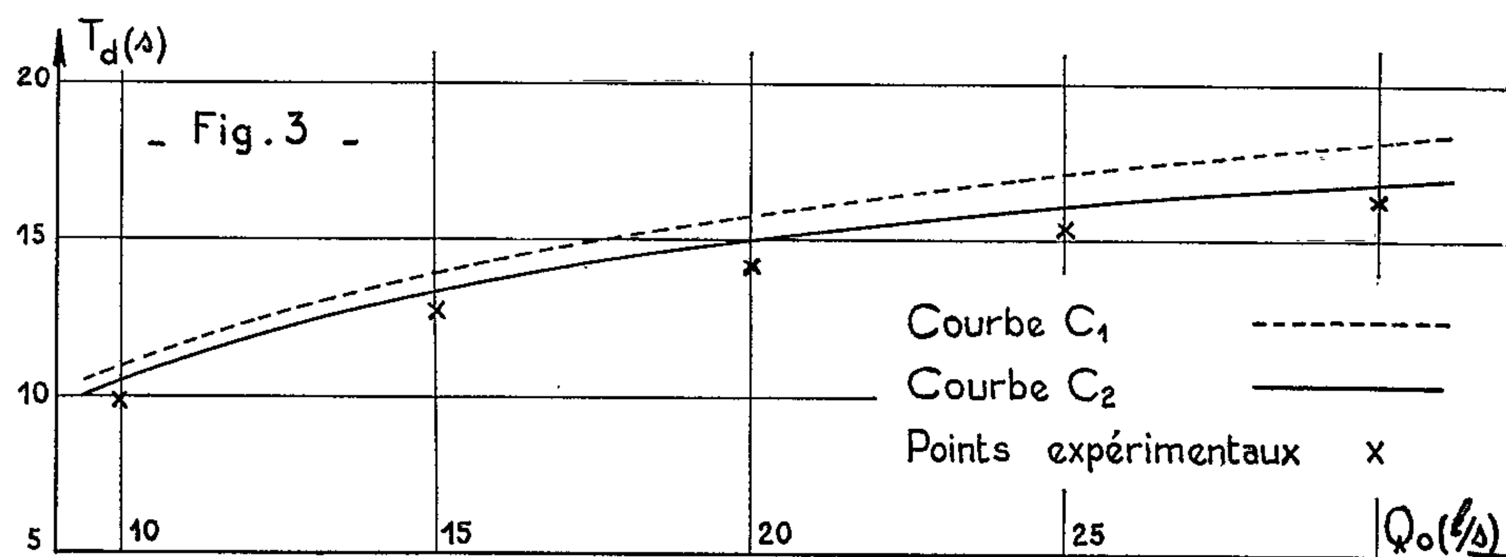
Les pertes de charge dans le canal d'amenée pour différentes valeurs du débit dans ce canal sont les suivantes :

Q (l/s)..........	10	15	20	25	30
P (cm)..........	3,5	7,7	13,4	20,8	29,35

le niveau statique est, d'autre part, à 1,84 m au-dessus de l'orifice.

Les déplacements du plan d'eau sont enregistrés électriquement au moyen d'un appareil étudié par l'un de nous ([2]); celui-ci permet également de repérer la position du plan d'eau correspondant au maximum de la vitesse et d'effectuer ainsi les diverses manœuvres au moment voulu. Le volume total déversé est recueilli dans un récipient étalonné.

La figure 1 compare le débit Q_M (Q_M étant la somme du débit Q_1 du canal d'amenée lorsque commence le déversement et du débit d'apport Q_a) calculé à partir de la méthode théorique au débit Q_m, débit déversant



maximal obtenu expérimentalement à l'aide des enregistrements électriques des déplacements du plan d'eau. Comme il se doit, le débit Q_m est situé au-dessous de la courbe représentant le débit Q_M.

Sur la figure 2, les courbes C_1 et C_2 d'abscisse Q_0 et d'ordonnée Ω_d ont été calculées au moyen de la méthode théorique avec l'hypothèse I pour C_1 et l'hypothèse II pour C_2. Les points expérimentaux se placent au-dessus des deux courbes très près de la courbe C_2. Les valeurs calculées correspondent donc à un écart toujours dans le sens de la sécurité et qui est beaucoup plus faible dans le cas de l'hypothèse II.

La figure 3 donne des résultats analogues en ce qui concerne le temps de déversement t_d.

(*) Séance du 9 juin 1965.

([1]) L. Escande, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4901.

([2]) J. Nougaro, J. Dat et G. Giralt, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 30.

(*Laboratoire d'Hydraulique de l'I.M.F.*
2, *rue Camichel, Toulouse, Haute-Garonne.*)

MÉCANIQUE ANALYTIQUE. — *Transformations canoniques générales et leurs invariants dans la théorie classique des champs.* Note (*) de M. **Georges Mouchitzky**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Les transformations canoniques dans la théorie des champs sont étudiées sous la forme la plus générale, ainsi que les crochets de Lagrange et de Poisson et les invariants intégraux correspondants.

1. *Transformations canoniques.* — Considérons un champ physique déterminé à l'aide de n fonctions de champ $\psi_i(\vec{r}, t)$ et supposons que ce champ peut être représenté par une fonction de Lagrange

$$\text{(1.1)}\qquad L[\psi_i, \dot{\psi}_i; t] = \int \mathcal{L}[\psi_i, \psi_{ij}, \dot{\psi}_i, x_j, t]\, dV \qquad \left(\psi_{ij} = \frac{\partial \psi_i}{\partial x_j}\right).$$

On obtient les équations du « mouvement » à partir du principe variationnel d'Hamilton [1] ou au moyen du principe de Pfaff-Bilimovitch [2] étendu aux champs [3]. Ces équations ont la forme de Lagrange

$$\text{(1.2)}\qquad \frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial \dot{\psi}_i} - \frac{\partial L}{\partial \psi_i} = 0,$$

ou, en posant

$$\text{(1.3)}\qquad \pi_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{\psi}_i}, \qquad H = \int \left(\sum \pi_i \dot{\psi}_i - \mathcal{L}\right) dV,$$

la forme des équations d'Hamilton,

$$\text{(1.4)}\qquad \frac{d\pi_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \psi_i}, \qquad \frac{d\psi_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \pi_i}.$$

Les transformations canoniques en théorie des champs sont introduites par Weiss [4] et étudiées dans la formulation covariante par Watanabe [5] et Roberts [6]. Ces auteurs ont considéré le cas habituel $c = 1$, avec les crochets de Lagrange liés seulement aux invariants intégraux, mais ces invariants d'ordre supérieur n'étaient pas étudiés. Ces transformations sont définies par

$$\text{(1.5)}\qquad \bar{\psi}_i = F_i[\psi_k, \pi_k; t], \qquad \bar{\pi}_i = G_i[\psi_k, \pi_k; t]$$

qui conservent la forme des équations d'Hamilton. A la base de la méthode de Pfaff-Bilimovitch on obtient immédiatement la condition nécessaire et suffisante sous la forme plus générale

$$\text{(1.6)}\qquad \int \left(\sum \pi_i\, d\psi_i - \varkappa\, dt\right) dV = \int c(\vec{r}) \left(\sum \bar{\pi}_i\, d\bar{\psi}_i - \bar{\varkappa}\, dt\right) dV + dG,$$

où $c(\vec{r})$ est une fonction arbitraire de position.

Pour la génératrice du type $G_1[\psi_i, \bar{\psi}_i; t]$ de là il suit

$$\text{(1.7)}\qquad \pi_i = \frac{\partial G_1}{\partial \psi_i}, \qquad c\bar{\pi}_i = -\frac{\partial G_1}{\partial \bar{\psi}_i}, \qquad \bar{c}\bar{H} = H + \frac{\partial G_1}{\partial t},$$

$\tilde{c}$ étant la valeur moyenne correspondante. Dans le cas général c'est un système d'équations différentielles, qui détermine les variables nouvelles. D'une manière semblable, pour le deuxième type $G_2[\psi_i; \overline{\pi}_i, t]$ on a

$$\pi_i = \frac{\delta G_2}{\delta \psi_i}, \qquad c\overline{\psi}_i = \frac{\delta G_2}{\delta \overline{\pi}_i}, \qquad \tilde{c}\overline{\mathrm{H}} = \mathrm{H} + \frac{\partial G_2}{\partial t}. \tag{1.8}$$

A l'aide de ces formules on obtient les relations correspondantes pour les transformations infinitésimales, d'où il suit que l'évolution du champ peut être considérée comme une suite de transformations canoniques.

2. *Méthode d'Hamilton-Jacobi.* — Si l'on considère telle transformation canonique qui annule identiquement la nouvelle fonction d'Hamilton, les nouvelles variables canoniques sont des fonctions arbitraires de position

$$\overline{\pi}_i = \alpha_i(\vec{r}), \qquad \overline{\psi}_i = \beta_i(\vec{r}). \tag{2.1}$$

Dans ce cas, la dernière équation (1.8) se réduit à l'équation généralisée d'Hamilton-Jacobi,

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \mathrm{H}\left[\psi_i, \frac{\delta S}{\delta \psi_i}; t\right] = 0. \tag{2.2}$$

et si l'on trouve une intégrale complète, les autres donnent

$$\pi_i = \frac{\delta S[\psi_i, \alpha_i; t]}{\delta \psi_i}, \qquad c\beta_i = \frac{\delta S[\psi_i, \alpha_i; t]}{\delta \alpha_i} \tag{2.3}$$

qui représente le théorème correspondant de Jacobi.

3. *Crochets de Lagrange et de Poisson.* — A partir de la condition générale (1.6) on peut trouver les conditions nécessaires et suffisantes sous la forme différentielle. De cette façon, en éliminant les $d\overline{\psi}_i$ et en égalisant les coefficients correspondants, on obtient

$$\begin{cases} \{\psi_i(\vec{r}), \psi_j(\vec{r}')\}_{\overline{\psi}, \overline{\pi}} = \{\pi_i(\vec{r}), \pi_j(\vec{r}')\}_{\overline{\psi}, \overline{\pi}} = 0, \\ \{\psi_i(\vec{r}), \pi_j(\vec{r}')\}_{\overline{\psi}, \overline{\pi}} = \frac{1}{\tilde{c}}\delta_{ij}\,\delta(\vec{r} - \vec{r}'), \end{cases} \tag{3.1}$$

où le symbole $\{\ \}$ représente le crochet de Lagrange, défini par

$$\{u(\vec{r}), v(\vec{r}')\} = \int \sum \left\{ \frac{\delta\psi_k(\vec{r}'')}{\delta u(\vec{r})} \frac{\delta\pi_k(\vec{r}'')}{\delta v(\vec{r}')} - \frac{\delta\psi_k(\vec{r}'')}{\delta v(\vec{r}')} \frac{\delta\pi_k(\vec{r}'')}{\delta u(\vec{r})} \right\} d\mathrm{V}''. \tag{3.2}$$

Si l'on introduit encore le crochet de Poisson correspondant

$$[u(\vec{r}), v(\vec{r}')] = \int \sum \left\{ \frac{\delta u(\vec{r})}{\delta\psi_k(\vec{r}'')} \frac{\delta v(\vec{r}')}{\delta\pi_k(\vec{r}'')} - \frac{\delta u(\vec{r})}{\delta\pi_k(\vec{r}'')} \frac{\delta v(\vec{r}')}{\delta\psi_k(\vec{r}'')} \right\} d\mathrm{V}'', \tag{3.3}$$

on trouve directement une relation entre eux similaire à celle de mécanique analytique, ainsi que leur invariance au facteur près

$$\{u(\vec{r}), v(\vec{r}')\}_{\overline{\psi}, \overline{\pi}} = \frac{1}{\tilde{c}}\{u(\vec{r}), v(\vec{r}')\}_{\psi, \pi}, \qquad [u(\vec{r}), v(\vec{r}')]_{\overline{\psi}, \overline{\pi}} = \tilde{c}[u(\vec{r}), v(\vec{r}')]_{\psi, \pi}. \tag{3.4}$$

4. *Invariants intégraux.* — Pour représenter les états du champs, on doit introduire l'espace de phase, dont l'élément peut être défini par un des ensembles suivants :

$$(\psi_i(\vec{r}, t), \pi_i(\vec{r}, t)), \qquad (\psi_i(\vec{r}, t), \pi_i(\vec{r}, t); t), \qquad (\psi_i(\vec{r}, t), \pi_i(\vec{r}, t); x_j, t); \tag{4.1}$$

avec les axes ordinaires pour t et x_j. Le dernier type est le plus pratique pour les calculs — il était utilisé par les auteurs cités, mais les deux premiers, qui sont des espaces fonctionnels, donnent une analogie plus étroite à la mécanique analytique. Dans ces cas on doit définir une ligne à l'aide d'une fonction de position $\alpha(\vec{r})$, une surface avec deux fonctions $u(\vec{r})$ et $\varphi(\vec{r})$, etc.

Imaginons dans cet espace un contour L_0 arbitraire et les « trajectoires » qui traversent chaque point de ce contour. Si l'on part de la variation générale d'action, en intégrant pour toutes les valeurs ou les formes correspondantes du paramètre α, on obtient [4]

$$\mathcal{J} \equiv \oint_{L_0} \int_V \Big(\sum \pi_i \,\delta\psi_i - \varkappa\, \delta t \Big)\, dV = \oint_{L_1} \int_V \Big(\sum \pi_i \,\delta\psi_i - \varkappa\, \delta t \Big)\, dV, \tag{4.2}$$

où L_1 est un contour quelconque sur le manteau des trajectoires. C'est l'invariant intégral généralisé de Poincaré-Cartan, qui pour $\delta t = 0$ à l'aide du théorème de Stokes peut être transformé en

$$\mathcal{J}_1 \equiv \oint_L \int_V \sum \pi_i \,\delta\psi_i \, dV = \int_S \int_V \sum \delta\pi_i \,\delta\psi_i \, dV. \tag{4.3}$$

Pour les transformations canoniques on obtient immédiatement les invariants intégraux en intégrant la condition (1.6) par rapport au paramètre α. De cette façon, il suit

$$\bar{\mathcal{J}} = \frac{1}{c} \mathcal{J}, \tag{4.4}$$

l'invariance (4.3) étant un cas spécial, qui correspond au mouvement.

Étendons ces résultats aux intégrales d'ordre supérieur. Si l'on divise le volume V à un très grand nombre N de cellules, en considérant égales les valeurs des fonctions dans tous les points d'une et même cellule, le champ est remplacé par un système à nN degrés de liberté. Pour chaque valeur de N on peut alors définir nN des intégrales de la forme

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_k = & \int_{S'} \cdots \int_{S^{k)}} \sum_{i_1} \cdots \sum_{i_k} \int_{V'} \cdots \int_{V^{k)}} \delta\psi_{i_1}(\vec{r}') \ldots \delta\psi_{i_k}(\vec{r}^{(k)})\, \delta\pi_{i_1}(\vec{r}') \ldots \delta\pi_{i_k}(\vec{r}^{(k)})\, dV' \ldots dV^{(k)} \\ = & \int_{S'} \cdots \int_{S^{k)}} du_1 \ldots du_{2k} \sum_{i_1} \cdots \sum_{i_k} \int_{V'} \cdots \int_{V^{k)}} \frac{\partial(\psi_{i_1}(\vec{r}'), \ldots, \pi_{i_k}(\vec{r}^{(k)}))}{\partial(u_1, \ldots, u_{2k})}\, dV' \ldots dV^{(k)}. \end{aligned} \tag{4.5}$$

En vertu de la formule correspondante de mécanique analytique [7], qui réduit l'intégrand aux crochets de Lagrange et peut être étendue aux champs, on obtient leur invariance au facteur près

$$\overline{\mathcal{J}}_k = \frac{1}{\tilde{c}^k} \mathcal{J}_k, \qquad 1 \leq k \leq n\mathrm{N}. \tag{4.6}$$

Si l'on définit le volume dans l'espace de phase par

$$\Delta\tau = \lim_{\mathrm{N}\to\infty} \mathcal{J}_{n\mathrm{N}} = \lim_{\mathrm{N}\to\infty} \int \prod \delta\psi_i \delta\pi_i, \tag{4.7}$$

on a pour $\tilde{c} = 1$,

$$\overline{\Delta\tau} = \Delta\tau \qquad (\tilde{c} = 1). \tag{4.8}$$

De là et du fait que l'évolution du champ est équivalente à une suite de transformations canoniques il suit immédiatement le théorème généralisé de Liouville sur la conservation de la densité des points représentatifs. On arrive à la même conclusion en partant de la divergence de vitesse des points représentatifs et en utilisant les équations d'Hamilton

$$\mathrm{div}\,\vec{\mathrm{V}} = \int \left(\sum \frac{\partial \dot{\psi}_i}{\partial \psi_i} + \sum \frac{\partial \dot{\pi}_i}{\partial \pi_i} \right) d\mathrm{V} = 0. \tag{4.9}$$

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) A. Mercier, *Analytical and canonical formalism in physics*, 1959.
(2) A. Bilimovitch, *On a phenomenological differential principle*, Beograd, 1960.
(3) Dj. Mušicki, *Publ. Inst. Math.* (Beograd), 2, 1962, p. 5-20.
(4) P. Weiss, *Proc. Roy. Soc.*, A 169, 1938, p. 102-119.
(5) S. Watanabe, *Progr. Theor. Phys.*, 2, 1947, p. 71-88.
(6) K. Roberts, *Proc. Roy. Soc.*, A 204, 1950, p. 123-144.
(7) A. Mercier, *Principes de mécanique analytique*, 1955.

(*Faculté des Sciences de Belgrade, Yougoslavie*, 16, *Place des Étudiants* et *Institut de physique théorique de Berne, Suisse*, 5, *Silderstrasse*.)

ASTROPHYSIQUE. — *Étude de la galaxie* NGC 972. Note (*)
de Mlle **Marie-Hélène Demoulin**, transmise par M. Charles Fehrenbach.

La galaxie NGC 972 présente une abondance anormale de matière absorbante. Les observations effectuées au télescope de 193 cm de l'Observatoire de Haute Provence ont permis de calculer la masse et le rapport masse/luminosité de cette galaxie.

1. *Introduction.* — La galaxie NGC 972 paraît être une spirale Sb dont le plan est très incliné sur la ligne de vue. On retrouve mal sur les photographies la structure ordonnée des spirales typiques parce que des bandes obscures de formes et de directions diverses morcellent la matière lumineuse. Le côté le plus éloigné de l'observateur semble être le côté Nord-Est car le morcellement s'y estompe probablement à cause de la matière située « au-dessus » (1) du centre de la galaxie. Sur le côté Sud-Ouest les détails de structure suggèrent que les bras ont leur origine vers le Nord et se développent vers le Sud. On ne distingue presque aucun objet brillant — régionsH II ou groupes d'étoiles chaudes — sur les photographies de NGC 972; à ce point de vue, il est intéressant de comparer sur *The Hubble Atlas of Galaxies* (1), l'aspect de NGC 972 à celui des galaxies 3504 ou 6951 par exemple, qui se trouvent à la distance de NGC 972. La vitesse radiale de NGC 972 est + 1538 km/s d'après Mount Wilson and Palomar Observatories (2) et l'indice spectral est 0,85 (10).

2. *Observations et résultats.* — Dans la zone elliptique qui occupe le centre de la galaxie, on ne distingue aucun détail sur les photographies à pose longue; mais une photographie de 10 mn de pose sur plaque 103 *a* 0 prise au foyer Newton du télescope de 193 cm de l'Observatoire de Haute Provence y met en évidence deux noyaux quasi sphériques intenses.

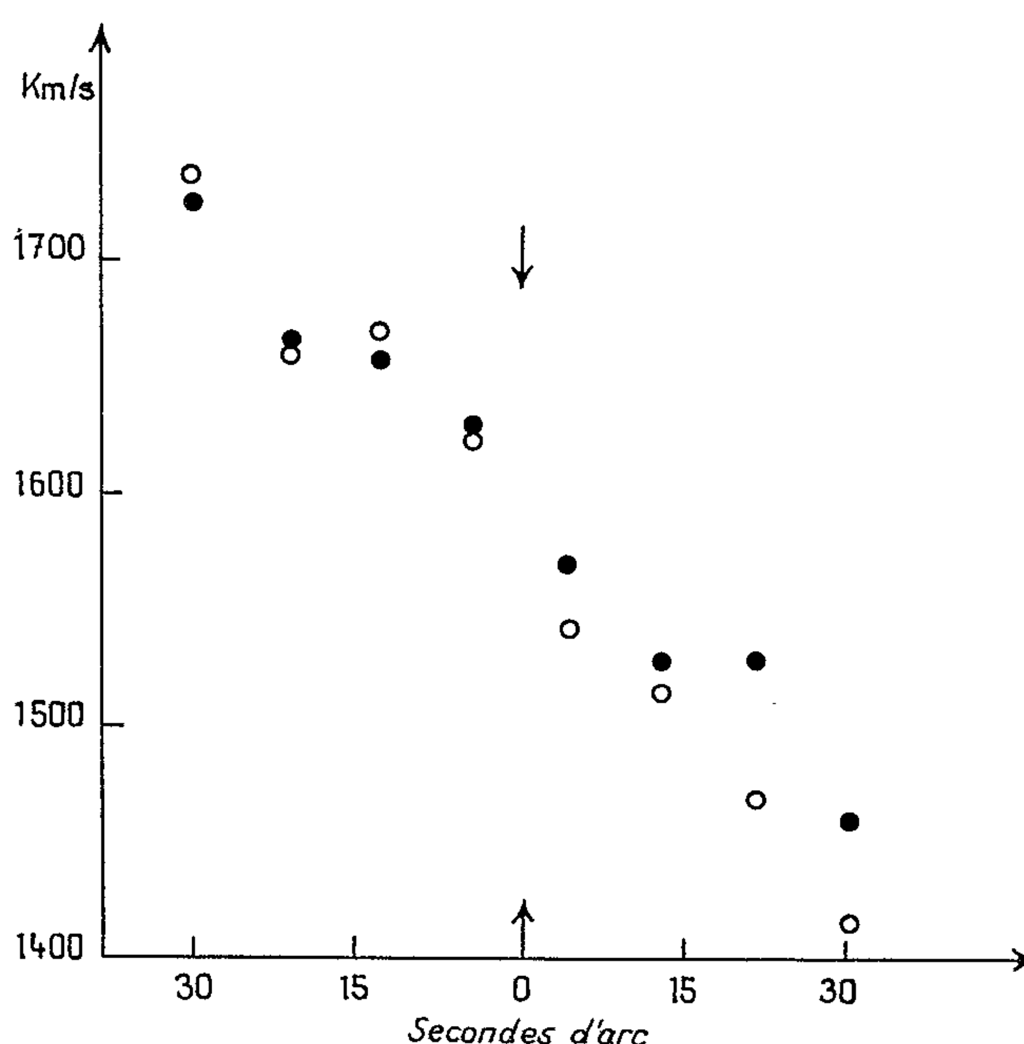
Cinq spectres de NGC 972 ont été pris à l'Observatoire de Haute Provence avec le nouveau spectrographe nébulaire dont les caractéristiques ont déjà été publiées (3). Le tableau suivant contient le numéro de référence, la durée de pose, la position de la fente pour chaque spectre.

Numéro du spectre.	Durée de pose (h).	Position de la fente.
040	3	150°
042	3,5	150
043	5,3	150
045	5,3	150
047	3	60

Le spectre continu de NGC 972 présente en absorption les raies H et K et quelques raies de la série de Balmer entre 3 700 et 4 000 Å; son type — difficile à préciser car les raies sont peu contrastées — se situe

aux alentours de F 3 comme cela avait déjà été remarqué [2]. Le type spectral révèle donc une population stellaire « jeune », les spectres des galaxies Sb déjà étudiées spectrographiquement s'échelonnent entre F 8 et G 7 donc ces galaxies possèdent une population stellaire plus « avancée » que celle de NGC 972; le type morphologique apparent de NGC 972 n'est donc pas en accord avec le type spectral.

Le doublet non résolu de [O II] à 3 727 Å et la raie H_β apparaissent en émission.



Variation de la vitesse radiale en fonction de la position sur le grand axe.
Les points correspondent aux mesures de 045
et les cercles aux mesures de 043.
Les flèches repèrent le milieu du continuum

La vitesse radiale mesurée à l'aide de H, K [O II], H_β est + 1544 km/s par rapport au Soleil et + 1681 km/s par rapport au centre de notre galaxie donc indique une distance probable de 17 Mpc en utilisant 100 km/s/Mpc comme valeur de la constante de Hubble [4]; la magnitude de NGC 972 est 12,1 [5]; si la distance est 17 Mpc la luminosité est $4{,}83.10^9\ L_\odot$.

Toutes les raies des spectres, sont inclinées vraisemblablement par effet de rotation; l'extrémité Sud-Est de la galaxie s'approche, donc le mouvement de rotation enroule les bras. La rotation a été mesurée à l'aide de [O II] et H_β des spectres 043 et 045. 047, pris le long du petit axe ne révèle aucun mouvement anormal. Le graphique représente la vitesse radiale par rapport au Soleil de points situés sur le grand axe et repérés par leur distance au centre du continuum; le maximum du

continuum est à 6″ au Nord-Ouest du centre et coïncide avec celui des deux noyaux apparaissant sur les clichés courte pose, qui est situé le plus au Sud. La courbe de rotation peut être considérée comme rectiligne sur 30″ de part et d'autre du centre; elle a permis de calculer la masse de la région centrale de 5 kpc de diamètre par la méthode classique déjà exposée par plusieurs auteurs [(6), (7)]. Le rapport des axes étant voisin de 0,4, l'angle du plan de rotation et de la ligne de vue est approximativement 24°. La masse et le rapport masse/luminosité ont été calculés pour deux valeurs de l'ellipticité c/a de l'ellipsoïde homogène : 0,2 et 0,5.

$\frac{c}{a}$.	Masse en $M_{\odot}$.	$\frac{M}{L}$.
0,2	8.10^{9}	1,7
0,5	$10,6.10^{9}$	2,2

Il faut remarquer que la masse calculée est celle de la région la plus intense mais que la galaxie s'étend au-delà, jusqu'à 5 kpc du centre, donc sur une surface apparente 4 fois plus grande que celle que nous avons explorée; la masse et le rapport masse/luminosité doivent être multipliés par un facteur indéterminé, sûrement inférieur à 4 à cause de la décroissance de la densité vers l'extérieur; ce facteur est probablement de l'ordre de 3; à cette cause d'imprécision s'ajoutent naturellement l'imprécision sur la distance, l'ellipticité et l'angle d'inclinaison. Néanmoins on peut admettre que la masse est voisine de $3.10^{10} M_{\odot}$ et que $M/L = 6$.

D'après les résultats obtenus ou rassemblés par G. R. Burbidge (8) et M. S. Roberts (9) le rapport masse/luminosité de NGC 972 est analogue à celui des galaxies Sc.

3. *Conclusion.* — L'étude spectrographique décrite ci-dessus a permis de déterminer la masse de la galaxie, ainsi que le rapport masse/luminosité et le type spectral qui décrivent l'état présent de la population stellaire; ces quantités sont analogues à celles des galaxies Sc dont NGC 972 se distingue toutefois par l'aspect peu ordonné et le fort indice spectral : 0,85 (10), probablement dû à l'absorption sélective de l'abondante matière interstellaire.

On sait [(11) à (14)] que dans la galaxie M 82, le phénomène accidentel responsable de l'émission radioélectrique et du nuage à fortes émissions monochromatiques n'affecte qu'une très petite zone de la galaxie. Même dans cette zone, ni les propriétés dynamiques de la population stellaire ni l'aspect sur les photographies à larges bandes passantes ne sont perturbés. Certaines des caractéristiques de M 82 paraissent donc indépendantes de ce phénomène et il est intéressant de remarquer que ces caractéristiques sont semblables à celles de NGC 972 :

— type spectral « jeune » et néanmoins indice spectral élevé : voisin de 0,86;

— faible résolution en objets brillants et morcellement de la matière lumineuse paraissant causé par la matière absorbante;

— absence de symétrie sur les spectres et les photographies;

— rapport masse/luminosité très voisin de 6;

— masse de l'ordre de $3.10^{10}\,M_{\odot}$.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) A. R. SANDAGE, *The Hubble Atlas of Galaxies*, Washington, D. C., Carnegie Institution of Washington, 1961.

(2) M. L. HUMASON, N. U. MAYALL et A. R. SANDAGE, *A. J.*, 61, 1956, p. 97.

(3) M. H. DEMOULIN, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3 287.

(4) A. R. SANDAGE, *The Distance Scale* (*Proc.* I. A. U. *Symposium*, n° 15, Mac Millan Co., New York, 1962, p. 359.

(5) E. HOLMBERG, *Medd. Lunds*, 2e série, n° 136, 1958.

(6) E. M. BURBIDGE et G. R. BURBIDGE, *Ap. J.*, 130, 1959, p. 26.

(7) R. DUFLOT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2 516.

(8) G. BURBIDGE, *Astron. J.*, 66, 1961, p. 619.

(9) M. S., ROBERTS, *Astron., J.*, 67, 1962, p. 437.

(10) A. DE VAUCOULEURS et G. DE VAUCOULEURS, *Reference Catalogue of Bright Galaxies*, The University of Texas, *Monographs in Astronomy*, n° 1, 1964

(11) R. DUFLOT, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 823.

(12) J. HEIDMANN, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 56.

(13) C. R. LYNDS et A. R. SANDAGE, *Ap. J.*, 137, 1963, p. 1005.

(14) E. M. BURBIDGE, G. R. BURBIDGE et V. C. RUBIN, *Ap. J.*, 140, 1964, p. 942.

(*Observatoire de Marseille*
et *Observatoire de Haute Provence*.)

ASTROPHYSIQUE. — *Ionisation dans les objets de Herbig-Haro.* Note (*) de MM. **Christian Magnan** et **Evry Schatzman**, présentée par M. André Lallemand.

Le degré d'ionisation de O II est expliqué à l'aide d'un flux de protons possédant une énergie de 10^5 eV.

1. *Introduction.* — L'étude des raies interdites dans le plus brillant des objets de Herbig-Haro conduit à une température électronique de l'ordre de 7 500°K ([1]).

En l'absence probable de rayonnement ionisant ([2]), le degré d'ionisation de O II ne peut être expliqué. L'hypothèse d'un apport d'énergie par particules rapides a été faite plusieurs fois, notamment par Osterbrock ([3]). Récemment Schatzman ([4]), a montré que l'âge probable de ces objets, le fait que certains d'entre eux soient apparus en quelques mois et la présence de lithium dans les étoiles jeunes *T Tauri* suggéraient très fortement la présence de rayonnement corpusculaire. Magnan ([5]) par un calcul de de première approximation a montré que l'hypothèse d'un flux de protons rapides ayant une énergie de l'ordre de 10^5 eV conduisait à un ensemble de conclusions cohérentes. Nous admettons que le rayonnement corpusculaire produit, par ionisation de l'hydrogène, des électrons rapides susceptibles à leur tour d'ioniser les autres éléments.

2. *Distribution des vitesses des électrons rapides.* — Considérons un gaz d'hydrogène dans lequel arrivent des protons rapides. La distribution d'énergie des électrons éjectés a été étudiée par Bates et Griffing ([6]). La section efficace est donnée en ordre de grandeur par l'expression suivante :

$$d\sigma = \frac{2\pi e^4}{\mu V^2} \frac{d\varepsilon}{(\varepsilon + I_H)^2}, \tag{1}$$

où V est la vitesse des protons, ε l'énergie des électrons éjectés et I_H le potentiel d'ionisation de l'hydrogène. L'approximation (1) est d'autant meilleure qu'on est plus loin du seuil.

Le nombre d'électrons « rapides » est supposé faible devant le nombre d'électrons « tièdes ». La distribution de Maxwell des électrons tièdes est peu perturbée au voisinage de son maximum. La queue de la distribution est déterminée par le temps de relaxation des électrons rapides dans les collisions élastiques avec les électrons tièdes. Les collisions avec les atomes neutres sont négligeables.

Lorsqu'un électron rapide de vitesse v subit une collision avec un électron tiède de vitesse v_m, la nouvelle vitesse v' est fonction de la vitesse relative g et de la déviation α par la relation

$$v'^2 - v^2 = -2gv_m \sin\frac{\alpha}{2} - g^2 \sin^2\frac{\alpha}{2}. \tag{2}$$

Lorsque $v \gg v_m$, on peut écrire en première approximation :

(3) $$v'^2 - v^2 = -\frac{1}{2} v^2 (1 - \cos\alpha).$$

La perte d'énergie moyenne par seconde est

(4) $$\mathrm{I} = -\iint \frac{1}{4} m v^3 \mathrm{N}_e (1 - \cos\alpha)\, p\, dp\, d\varepsilon,$$

où p et ε sont les paramètres du choc.

Le temps de relaxation associé est alors [7]

(5) $$\tau(v) = \frac{\mu^2 v^3}{2\pi e^4 \mathrm{N}_e \operatorname{Log}\left(\frac{\mathrm{D}}{p_0}\right)},$$

où D est la longueur de Debye et p_0 le paramètre d'impact critique.

Si $\mathrm{S}(v)\, dv$ est le nombre d'électrons rapides fournis par centimètre cube et par seconde dans l'intervalle v, $v + dv$, on peut prendre comme fonction de distribution correspondante

(6) $$f(v) = \mathrm{S}(v)\, \tau(v).$$

Si $n\mathrm{V}$ est le flux de protons, N(H) le nombre d'atomes d'hydrogène neutre par centimètre cube, on tire de (1), (5) et (6) :

(7) $$f(v) = \frac{4n\,\mathrm{N(H)}}{\mathrm{N}_e \mathrm{V} \operatorname{Log}\left(\frac{\mathrm{D}}{p_0}\right)} \frac{v^4}{(v_0^2 + v^2)^2}.$$

3. *Ionisation de* H I *et de* O II. — Écrivons que le nombre d'ionisations par seconde de l'hydrogène sous l'effet de collisions avec les protons rapides est égal au nombre de recombinaisons :

(8) $$\int n\,\mathrm{V}\,\mathrm{N(H)}\, d\sigma = \alpha \mathrm{N(H^+)}\, \mathrm{N}_e$$

(α est le coefficient de recombinaison).

L'énergie maximale de l'électron éjecté correspond à une vitesse 2 V. En tenant compte de (1), la relation (8) devient

(9) $$\frac{4\pi e^4 \mathrm{N(H)}\, n\mathrm{V}}{\mathrm{I_H}(\mathrm{I_H} + 2\mu \mathrm{V}^2)} = \alpha \mathrm{N(H^+)}\, \mathrm{N}_e.$$

Pour O II, l'ordre de grandeur de la section d'ionisation par électrons est donné par la formule semi-classique [8]

(10) $$\mathrm{Q} = 4n \left(\frac{\mathrm{I_H}}{\mathrm{I}}\right)^2 \left(\frac{\mathrm{I}}{\mathrm{W}}\right) \left(1 - \frac{\mathrm{I}}{\mathrm{W}}\right) \pi a_0^2,$$

avec $\mathrm{I} = 35$ eV; $n = 3$.

Le taux d'ionisation est

(11) $$\mathrm{N}_i = \int_0^{2\mathrm{V}} \mathrm{Q}\, v\, f(v)\, dv.$$

L'équation d'ionisation s'écrit alors

$$(12) \qquad \alpha' N_e \frac{N(O\,III)}{N(O\,II)} = \frac{8\sigma_0 n I}{\mu V \operatorname{Log}\left(\frac{D}{p_0}\right)} \left(\frac{I - 2\mu V^2}{I_{II} + 2\mu V^2} + \operatorname{Log}\frac{I_{II} + 2\mu V^2}{I_{II} + I}\right),$$

où $\sigma_0 = 4n(I_{II}/I)^2 \pi a_0^2$ et α' est le coefficient de recombinaison pour les électrons maxwelliens.

4. *Flux de protons.* — Osterbrock (3) estime l'ionisation de l'hydrogène à $N(H^+)/N(H) = 0{,}5$ tandis que Böhm (1) donne pour O II un degré d'ionisation $N(O\,III)/N(O\,II) = 0{,}056$. Les deux équations (9) et (12) permettent alors de calculer V et nV.

En prenant comme température des électrons maxwelliens une valeur de 10^4 °K, on trouve $V = 3.10^8$ cm.s^{-1}, ce qui correspond à des protons de 10^5 eV environ. La densité électronique est probablement (1) de l'ordre de 10^4 cm^{-3} ; le flux de protons peut alors être estimé à $j \simeq 1{,}5.10^7$ cm^{-2}.s^{-1}.

5. *Conclusion.* — Un des points à examiner est la distance sur laquelle les protons perdent leur énergie : si celle-ci était trop grande devant le rayon de la nébuleuse, les protons n'auraient pas le temps d'ioniser l'hydrogène. En utilisant les résultats de Dalgarno et Griffing (9) on trouve que des protons de 100 keV sont stoppés par une colonne de 2.10^{19} atomes d'hydrogène. Si l'on prend une densité moyenne de 2.10^4, la distance parcourue est de l'ordre de 10^{15} cm. Böhm estime le rayon de l'objet n° 1 de Herbig-Haro à 2.10^{16} cm. Les protons sont donc arrêtés à l'intérieur de la nébuleuse et ceci en 10^7 s environ, soit quelques mois. Ce temps n'est pas en contradiction avec le temps nécessaire à l'apparition des objets qu'on a vu naître.

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) K. H. Böhm, *Ap. J.*, 123, 1956, p. 379.
(2) R. Minkowski, Correspondance avec G. Haro, 1960 (non publié).
(3) D. E. Osterbrock, *Pub. A. S. P.*, 70, 1958, p. 399.
(4) E. Schatzman, Séminaire du 23 janvier 1964, Institute for Advanced Study (non publié).
(5) C. Magnan, Séminaire du 26 janvier 1965, Collège de France, Paris (non publié).
(6) D. R. Bates et G. W. Griffing, *Proc. Phys. Soc.*, A, 68, 1955, p. 90.
(7) M. Bayet, *Physique électronique des gaz et des solides*, Masson, Paris, 1958.
(8) D. R. Bates, *Atomic and Molecular Processes*, 1962, Academic Press New York and London.
(9) A. Dalgarno et G. W. Griffing, *Proc. Roy. Soc.*, A, 232, 1955, p. 423.

(*Institut d'Astrophysique*, 98 *bis*, *boulevard Arago*, *Paris*, 14e.)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur le problème de la plaque élastique encastrée.*

Note (*) de M. **Wolfgang Gerisch**, présentée par M. Henri Villat.

L'objet de cette Note est de donner un exemple d'application de la théorie de représentation des opérateurs non bornés de l'espace hilbertien par des matrices. Dans de prochains travaux, on va traiter des critères d'admissibilité des bases orthonormales [J. von Neumann ([1])], des questions de convergence [F. Rellich ([2])], et d'autres résultats numériques concernant le problème étudié.

Introduction. — Dans ce qui suit, nous allons considérer une méthode qui rend possible l'application des machines électroniques à l'étude aussi bien du problème classique des vibrations transversales d'une plaque quadratique encastrée, que des problèmes analogues. On verra que les points de vue de cette méthode sont prouvables et que la méthode permet de calculer très exactement les valeurs propres de l'ordre supérieur et les solutions propres correspondantes pour le problème mentionné. On peut alors comparer avec intérêt ces résultats avec les formules connues pour la distribution asymptotique des valeurs propres d'un tel problème. De la manière bien connue, nous décrirons le problème constitué par les équations

$$(1)\quad \begin{cases} \Delta\Delta w - \lambda w = 0; \qquad w = 0, \quad \dfrac{\partial w}{\partial x} = 0 \quad \text{pour } x = \pm 1; \\ \qquad w = 0, \quad \dfrac{\partial w}{\partial x} = 0 \quad \text{pour } y = \pm 1. \end{cases}$$

Position du problème. — Désignons par L^2 l'espace hilbertien des fonctions réelles de carré intégrable sur l'intervalle $(-1 \leq x, y \leq +1)$ $\left[\text{produit scalaire de la forme } \int_{-1}^{+1}\int_{-1}^{+1} f(x, y)\, g(x, y)\, dx\, dy\right]$ et par A l'opérateur autoadjoint strictement positif qui peut être construit dans cet espace à l'aide de l'expression différentielle et des conditions aux limites de (1). En vertu des résultats de J. von Neumann, il existe des bases orthonormales convenables pour l'opérateur A dans L^2, au moyen desquelles on peut représenter cet opérateur dans un espace hilbertien l^2 $\left[\text{produit scalaire de la forme } \sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty} A_{mn} B_{mn}\right]$ par des matrices infinies. Pour des raisons d'isomorphie, ces représentations sont telles qu'on peut considérer, au lieu des problèmes aux limites formés à l'aide de l'opérateur mentionné, des problèmes équivalents concernant des matrices dans l^2. C'est la forme des problèmes trouvée ainsi dans l^2, qui apparaît comme

très importante, parce qu'il est possible, se bornant à la considération des segments finis, d'utiliser immédiatement des machines électroniques pour obtenir des solutions approximatives. Ayant résolu de cette manière un problème dans l^2 on peut au besoin traduire dans L^2 ces résultats au moyen de la base orthonormale choisie. Ainsi on obtient des résultats approximatifs pour le problème dans la forme originale. Nous donnerons ici une représentation pour l'opérateur A dans l'espace l^2 à l'aide d'une base orthonormale, choisie convenablement. Puis nous montrerons l'applicabilité numérique de cette représentation, employant le problème (1) comme un exemple.

Base orthonormale. — Désignons par $\varphi_k(u)$ le polynome

$$P_k^1(u) \Big/ \left(\int_{-1}^{+1} P_k^{1\,2}(u)\, du \right)^{\frac{1}{2}}$$

[$P_k^1(u)$, polynome de Legendre associé] et par δ_{kc} l'indice de Kronecker. Pour la représentation de l'opérateur A nous prenons la base orthonormale suivante Φ, contenue dans le domaine de A, et composée de six sous-familles orthonormales $\Phi_i = \{ \Phi_{i,mn}(x, y) \}$ $(i = 1, 2, \ldots, 6)$:

$$(2) \quad \begin{cases} \left\{ \begin{matrix} \Phi_{\frac{1}{3},mn}(x, y) \\ \Phi_{\frac{2}{4},mn}(x, y) \end{matrix} \right\} = \dfrac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \begin{matrix} \dfrac{1}{1 - \delta_{mn}(1 - \sqrt{2})} \\ 1 \end{matrix} \right\} (\varphi_m(x)\, \varphi_n(y) \pm \varphi_n(x)\, \varphi_m(y)) \\ \qquad \left(\left\{ \begin{matrix} m \leq n \\ m > n \end{matrix} \right\}; m, n = 4, 6, \ldots, 5, 7, \ldots \right); \\ \Phi_{\frac{5}{6},mn}(x, y) = \varphi_m(x)\, \varphi_n(y) \qquad (m = 4, 6, \ldots, 5, 7, \ldots; n = 5, 7, \ldots, 4, 6, \ldots). \end{cases}$$

Représentation de l'opérateur. — Remarquons d'abord qu'on peut comprendre l'espace L^2 comme une somme hilbertienne de la famille de ceux des sous-espaces engendrés respectivement par les sous-familles Φ_i $(i = 1, 2, \ldots, 6)$ de la base orthonormale Φ. Ces sous-espaces, en outre, réduisent l'opérateur A. Il en résulte que cet opérateur peut être exprimé ainsi comme la somme directe de ses parties A_i $(i = 1, 2, \ldots, 6)$ contenues dans les sous-espaces correspondants. Le problème de la construction d'une représentation de l'opérateur A par une matrice $\mathfrak{A}$ se trouve alors ramené aux six problèmes partiels de la représentation de chaque partie A_i par une matrice $\mathfrak{A}_i$ $(i = 1, 2, \ldots, 6)$. Les six problèmes partiels sont résolus par la formule suivante pour les éléments de matrice $\mathfrak{A}_i$:

$$(3) \qquad a_{i,mnst} = \int_{-1}^{+1} \int_{-1}^{+1} \Delta\Delta\Phi_{i,mn}(x, y)\, \Phi_{i,st}(x, y)\, dx\, dy \qquad (i = 1, 2, \ldots, 6).$$

Compte tenu de (2) et écrivant (f, g) au lieu de $\int_{-1}^{+1} f(x)\,g(x)\,dx$, il vient

$$
(4)\quad \left\{
\begin{array}{l}
\left\{\begin{matrix} a_{1,mnst}\,;\; a_{3,mnst} \\ a_{2,mnst}\,;\; a_{4,mnst}\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} \dfrac{1}{(1-\delta_{mn}(1-\sqrt{2}))(1-\delta_{st}(1-\sqrt{2}))} \\ 1 \end{matrix}\right\} \\
\qquad \times\,(\delta_{nt}(\varphi_m^{(4)}, \varphi_s) + \delta_{ms}(\varphi_n^{(4)}, \varphi_t) \pm \delta_{ns}(\varphi_m^{(4)}, \varphi_t) \pm \delta_{mt}(\varphi_n^{(4)}, \varphi_s) \\
\qquad + 2(\varphi''_m, \varphi_s)(\varphi''_n, \varphi_t) \pm 2(\varphi''_m, \varphi_t)(\varphi''_n, \varphi_s))\,; \\
\left\{\begin{matrix} a_{\frac{1}{3},mnst} \\ a_{\frac{2}{4},mnst}\end{matrix}\right\} : m, n, s, t = 4, 6, \ldots, 5, 7, \ldots; \qquad \left\{\begin{matrix} m \leq n,\ s \leq t \\ m < n,\ s < t\end{matrix}\right\}; \\
a_{\frac{5}{6},mnst} = \delta_{nt}(\varphi_m^{(4)}, \varphi_s) + \delta_{ms}(\varphi_n^{(4)}, \varphi_t) + 2(\varphi''_m, \varphi_s)(\varphi''_n, \varphi_t)\,; \\
\qquad a_{\frac{6}{6},mnst} : \left\{\begin{matrix} m, s = 4, 6, \ldots, 5, 7, \ldots \\ n, t = 5, 7, \ldots, 4, 6, \ldots\end{matrix}\right\}.
\end{array}\right.
$$

De la relation (4) on déduit encore : $\mathfrak{A}_5 = \mathfrak{A}_6$. Nous sommes ainsi conduit à cinq matrices symétriques et différentes les unes des autres, qui représentent l'opérateur A dans l'espace l^2.

Relations auxiliaires. — Pour évaluer effectivement les éléments des matrices $\mathfrak{A}_i$ $(i = 1, 2, \ldots, 6)$, il faut connaître les valeurs des intégrales qui figurent aux seconds membres de (4). Ces valeurs sont données par les relations suivantes :

$$
(5)\quad \left\{
\begin{array}{l}
(\varphi_k^{''\,|\,(4)}, \varphi_l) = 0, \qquad (k - l) \equiv 1 \pmod 2; \qquad (\varphi_k^{''\,|\,(4)}, \varphi_l) = (\varphi_l^{''\,|\,(4)}, \varphi_k)\,; \\
(\varphi_k^{''\,|\,(4)}, \varphi_l) = \left\{\begin{matrix} \frac{1}{3}!\ \ldots\ 5 \\ \frac{1}{5}!\ \ldots\ 7\end{matrix}\right\} \sqrt{\left(k+\frac{1}{2}\right)\left(l+\frac{1}{2}\right)\dfrac{\Gamma(k+5)}{\Gamma(k-3)}\,\dfrac{\Gamma(l-3)}{\Gamma(l+5)}} \\
\qquad \times \left\{\begin{matrix} [5l(l+1) - 9k(k+1) + 60] \\ [7l(l-2)(l+3)(k-2)(k-4)(k+3)(k+5) + 60) \\ \quad - 5(k-4)(k+5)((k-5)k(k+1)(k+6) + 252)]\end{matrix}\right\} \\
\qquad\qquad (k \leq 1,\ k - 1 \equiv 0) \pmod 2
\end{array}\right.
$$

D'après les équations (4) et (5), le problème de la représentation de l'opérateur A se trouve entièrement résolu.

Représentation numérique. — En tenant compte des formules (5) dans (4), on obtient pour l'opérateur A la représentation numérique $\{\mathfrak{A}_1, \mathfrak{A}_3, \mathfrak{A}_2, \mathfrak{A}_4, \mathfrak{A}_{5/6}\}$ de la forme suivante :

$$
\left\|\begin{matrix} 81 & 0 & \ldots \\ 0 & 1201,5 & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots\end{matrix}\right\| \cdot \left\|\begin{matrix} 737 & 88\sqrt{2} & \ldots \\ 88\sqrt{2} & 4241,5 & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots\end{matrix}\right\| \cdot \left\|\begin{matrix} 1178,1 & 178,2\sqrt{\frac{221}{11}} & \ldots \\ 178,2\sqrt{\frac{221}{11}} & 8115\frac{17}{55} & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots\end{matrix}\right\|
$$

$$
\times \left\|\begin{matrix} 4192,5 & 2301\sqrt{\frac{19}{13}} & \ldots \\ 2301\sqrt{\frac{19}{13}} & 19419\frac{3}{13} & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots\end{matrix}\right\| \cdot \left\|\begin{matrix} 345 & -24\sqrt{\frac{13}{5}} & \ldots \\ -24\sqrt{\frac{13}{5}} & 1780,2 & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots\end{matrix}\right\|.
$$

On remarque encore que les valeurs données pour les éléments des matrices $\mathfrak{A}_i$ ($i = 1, 2, \ldots, 6$) ont été trouvées au moyen de calculs très simples. En particulier, l'utilisation d'une machine à calculer s'est montrée superflue.

Résultats numériques. — Pour l'évaluation approximative des valeurs propres et des solutions propres du problème (1) on a calculé (3) par la machine avec le procédé de Jacobi les valeurs propres et les éléments propres pour les sections (prises jusqu'à l'ordre 18, et de même calculées par la machine) des matrices obtenues. Nous donnons ci-dessous un résultat partiel de ces calculs, à savoir cinq approximations, trouvées à l'aide de la matrice $\mathfrak{A}_1$, pour la première valeur propre du problème (1) :

$$\lambda_{1,1}^{(1)} : 81{,}000\,000\,000; \quad \lambda_{1,1}^{(2)} : 81{,}000\,000\,000; \quad \lambda_{1,1}^{(6)} : 80{,}938\,152\,218;$$
$$\lambda_{1,1}^{(10)} : 80{,}933\,495\,451; \quad \lambda_{1,1}^{(18)} : 80{,}933\,384\,243.$$

Conclusion. — Tandis que la réalisation stricte du point de vue fonctionel-analytique à l'étude des problèmes de la physique mathématique s'est prouvée d'une grande utilité pour la construction des démonstrations d'existence et les démonstrations de convergence, l'exemple considéré montre qu'on peut obtenir de cette manière des solutions numériques se distinguant par leur simplicité et leur clarté.

(*) Séance du 31 mai 1965.

(1) J. von Neumann, *Functional operators*, II, Princeton, 1950.

(2) F. Rellich, *Math. Ann.*, 113, 1937, p. 677-685.

(3) Tous les calculs ont été effectués sur la machine électronique Ermeth (École Polytechnique Fédérale, Zürich).

(*Bundesanstalt für Materialprüfung,*
Laubenheimer Strasse 33, 1 *Berlin* 31, *Allemagne.*)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Noyau générateur des opérateurs de création et d'annihilation sur un espace-temps statique.* Note (*) de M. **Edmond Combet**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Application de la théorie des noyaux de L. Schwartz à la construction des opérateurs de création et d'annihilation sur un espace-temps courbe statique de métrique $ds^2 = dt^2 - d\sigma^2$. Le noyau G^1 obtenu vérifie les conditions de Lichnerowicz-Rideau.

1. Sur une variété V_{m+1}, orientée, $\mathcal{C}^\infty$, de type hyperbolique normal et de dimension $m+1$, désignons par G, le propagateur de A. Lichnerowicz [(1), § 8], pour l'opérateur $\square - \varepsilon^2$, où $\square$ est le dalembertien scalaire. D'après A. Lichnerowicz [(2), § 4], il est possible d'obtenir une définition cohérente des opérateurs de création et d'annihilation par rapport à une hypersurface spatiale Σ si l'on peut trouver un noyau G^1 symétrique vérifiant la formule :

$$\text{(L)} \quad G(x, x') = \int_\Sigma \left\{ G^1(x, y) \frac{\partial}{\partial y^0} G^1(x', y) - \frac{\partial}{\partial y^0} G^1(x, y) . G^1(x', y) \right\}_{y^0=0} d\Sigma_y.$$

Dans une récente Note (3), G. Rideau a montré par analyse du cas plat que l'introduction d'une norme sur les états impose à G^1 une condition de positivité que nous indiquerons au paragraphe 4.

Nous nous proposons ici de construire un tel noyau pour un espace $V_{m+1} = R \times V_m$.

2. *Opérateur de Green sur un ouvert de* V_m. — *a.* V_m désigne une variété $\mathcal{C}^\infty$, orientée, à métrique riemannienne elliptique $d\sigma^2$, de dimension $m \geq 3$. Sur un ouvert Σ de V_m, $L^2(\Sigma)$ est l'espace de Hilbert complexe des distributions de carré sommable; c'est le complété de $\mathcal{D}(\Sigma)$ pour la forme hermitienne positive $(\varphi, \psi)_{L^2(\Sigma)} = \langle \varphi, \overline{\psi} \rangle_\Sigma$.

Les noyaux considérés dans la suite sont tous réels, symétriques et se rapportent à la famille $\mathcal{F}$ des espaces de distributions $\mathcal{D}(\Sigma)$, $L^2(\Sigma)$, $\mathcal{D}'(\Sigma)$. Pour pouvoir appliquer à cette famille la théorie des noyaux de L. Schwartz (4), il suffit de savoir ici que $L^2(\Sigma)$ est un espace de distribution normal [(5), page 7]. Ainsi pour $A(\xi, \zeta) \in \mathcal{L}(\mathcal{D}_\xi(\Sigma), L^2_\zeta(\Sigma))$ et $B(\zeta, \eta) \in \mathcal{L}(L^2_\zeta(\Sigma), L^2_\eta(\Sigma))$ nous écrirons :

$$(A \circ B)(\xi, \eta) = \int_\Sigma A(\xi, \zeta)\, B(\zeta, \eta)\, d\Sigma_\zeta \in \mathcal{L}(\mathcal{D}_\xi(\Sigma), L^2_\eta(\Sigma)).$$

b. Sur V_m, le laplacien Δ s'écrit δd pour les fonctions. Le nombre ε étant réel, soit N l'espace des $u \in L^2(\Sigma)$ telles que pour toute $v \in L^2(\Sigma)$, avec $dv \in \Lambda L^2(\Sigma)$ [espace des courants de carré sommable (6)], on ait :

$$du \in \Lambda L^2(\Sigma), \quad (\Delta + \varepsilon^2) u \in L^2(\Sigma)$$

et

$$((\Delta + \varepsilon^2) u, v)_{L^2(\Sigma)} = \varepsilon^2 (u; v)_{L^2(\Sigma)} + (du, dv)_{\Lambda L^2(\Sigma)}.$$

Alors [(7), I, § 2, 6 et (8), § 2], l'inverse g de $\Delta + \varepsilon^2$ est un isomorphisme de $L^2(\Sigma)$ sur N. A cet opérateur g est associé un noyau $g(\xi, \eta)$ réel, symétrique.

c. g est un opérateur symétrique et positif sur $L^2(\Sigma)$. Il existe donc [(9), n° 104] un opérateur X, unique, symétrique et positif sur $L^2(\Sigma)$ tel que $g = X^2$. $L^2(\Sigma)$ étant normal, on peut composer X avec lui-même au sens de Volterra [(4), théorème IX] et l'on obtient

$$(1)\qquad g(\xi, \eta) = \int_\Sigma X(\xi, \zeta)\, X(\zeta, \eta)\, d\Sigma_\zeta.$$

3. *Propagateur de Lichnerowicz sur* V_{m+1}. — *a.* L'espace $V_{m+1} = R \times V_m$ des couples $x = (t, \xi)$ est muni de la métrique hyperbolique-normale $dx^2(x) = dt^2 - d\sigma^2(\xi)$. Pour cette métrique, le dalembertien scalaire s'écrit $\square = -\Delta - \partial_t^2$ et nous désignons par G le propagateur relatif à $\square - \varepsilon^2$.

Rappelons (1) que G est antisymétrique, qu'il vérifie $(\square_x - \varepsilon^2)\, G(x, y) = 0$, qu'il est invariant pour les isométries $(t, \xi) \to (t + h, \xi)$ et devient $-G$ pour l'isométrie $(t, \xi) \to (-t, \xi)$.

b. On peut appliquer G à $\varphi \in \mathcal{D}(\Sigma)$. Pour $x = (t, \xi)$ on obtient une fonction $\mathcal{C}^\infty$:

$$\tilde{\varphi}(t, \xi) = \langle G(x, \eta), \varphi(\eta) \rangle_\Sigma$$

dont le support est contenu dans les émissions future et passée du support de φ.

Pour t suffisamment petit, on définit $G_t^{(k)}(\xi, \eta) \in \mathcal{D}'(\Sigma \times \Sigma)$ en posant, pour $k = 1, 2, \ldots$:

$$\langle G_t^{(k)}(\xi, \eta), \varphi(\eta) \rangle_\Sigma = \frac{d^k}{dt^k} \tilde{\varphi}(\xi, t).$$

On obtient les résultats suivants : α. pour chaque t, $G_t^{(k)} \in \mathcal{L}(\mathcal{D}(\Sigma), L^2(\Sigma))$ est un noyau réel, symétrique, vérifiant la relation

$$(\Delta_\xi + \varepsilon^2)\, G_t^{(k)}(\xi, \eta) + G_t^{(k+2)}(\xi, \eta) = 0;$$

β. l'application $t \to G_t^{(k)} \in \mathcal{L}_b(\mathcal{D}(\Sigma), L^2(\Sigma))$ est continue; ceci justifie les dérivations des produits de Volterra qui interviennent dans la suite;

γ. de l'étude du problème de Cauchy [(1) § 8 *bis*] on déduit que $G_0 = G_0^{(2)} = 0$, $G_0^{(1)} = -\delta$ ainsi qu'une caractérisation de G qui conduit à la formule :

$$(2)\qquad G_t(\xi, \eta) = -\int_\Sigma G_t^{(2)}(\xi, \zeta)\, g(\zeta, \eta)\, d\Sigma_\zeta = -\int_\Sigma g(\xi, \zeta)\, G_t^{(2)}(\zeta, \eta)\, d\Sigma_\zeta.$$

4. *Le noyau* G^1.

Proposition. — *a. On pose* $G_t^1(\xi, \eta) = -\int_\Sigma G_t^{(1)}(\xi, \zeta)\, X(\zeta, \eta)\, d\Sigma_\zeta$. G_0^1 *est symétrique et positif sur* $L^2(\Sigma)$ *et le noyau* $G^1(x, y) = G^1_{y^0 - x^0}(\xi, \eta)$ *est réel, symétrique dans l'espace et dans le temps. On a* $(\square - \varepsilon^2)\, G_1 = 0$.

b. Sur le cylindre $R \times \Sigma$, G^1 *vérifie la formule* (L).

Démonstration. — *a.* On a $G_0^1 = X$ car $G_0^{(1)} = -\delta$ donc G_0^1 est positif sur $L^2(\Sigma)$: c'est la condition de positivité de G. Rideau. En dérivant G_t^1, on obtient $\dot{G}_t^1(\xi, \eta) = -\int_\Sigma G_t^{(2)}(\xi, \zeta)\, X(\zeta, \eta)\, d\Sigma_\zeta$ qui est aussi réel et symétrique. Pour φ, $\psi \in \mathcal{D}(\Sigma)$, on peut écrire

$$\langle G_t^1(\xi, \eta), \varphi(\xi)\psi(\eta) \rangle = \int_0^t \langle \dot{G}_\tau^1(\xi, \eta), \varphi(\xi)\psi(\eta) \rangle d\tau + \langle X(\xi, \eta), \varphi(\xi)\psi(\eta) \rangle,$$

d'où l'on déduit les symétries de G_t^1.

b. Par application des formules (1), (2), de la propriété d'associativité des produits de Volterra considérés ici, et en remarquant que X commute avec $G_t^{(2)}$ et $G_t^{(1)}$, on peut mettre le second membre de (L) sous la forme

$$\begin{aligned} -G_{x^0}^1 \circ \dot{G}_{x'^0}^1 + \dot{G}_{x^0}^1 \circ G_{x'^0}^1 &= -(G_{x^0}^{(1)} \circ X) \circ (X \circ G_{x'^0}^{(2)}) + (G_{x^0}^{(2)} \circ X) \circ (X \circ G_{x'^0}^{(1)}) \\ &= G_{x^0}^{(1)} \circ G_{x'^0} - G_{x^0} \circ G_{x'^0}^{(1)} \end{aligned}$$

ou encore

$$\int_\Sigma \left\{ G(x, y) \frac{\partial}{\partial y^0} G(x', y) - \frac{\partial}{\partial y^0} G(x, y) . G(x', y) \right\}_{y^0 = 0} d\Sigma_y$$

qui est bien le noyau $G(x, x')$.

Le noyau G^1 est caractérisé par la formule (L) et par la relation

$$G_t^1(\xi, \eta) = -\int_\Sigma G_t^{(1)}(\xi, \zeta)\, G_0^1(\zeta, \eta)\, d\Sigma_\zeta,$$

où G_0^1 est supposé réel, symétrique, positif, opérant sur $L^2(\Sigma)$ de façon que $(G_0^1)^2 \in \mathcal{L}(L^2(\Sigma), N)$.

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) A. Lichnerowicz, *Propagateurs et Commutateurs en Relativité générale.* Publication n° 10 de l'Institut des Hautes Études Scientifiques, Paris, 1961.

(2) A. Lichnerowicz, *Cahiers de Physique*, 18, n° 162, 1964, p. 83 à 92.

(3) G. Rideau, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2719.

(4) L. Schwartz, *Théorie des noyaux, Proceed. of the Int. Congr. of Math.*, 1, 1950, p. 220-230.

(5) L. Schwartz, *Ann. Inst. Fourier*, 7, 1960, p. 1 à 142.

(6) De Rham, *Variétés différentiables, Courants*, Hermann, Paris, 1955.

(7) J. L. Lions, *Acta mathematica*, 94, 1955, p. 13-153.

(8) Lions-Schwartz, *Acta mathematica*, 94, 1955, p. 155-159.

(9) F. Riesz et Sz. Nagy, *Leçons d'analyse fonctionnelle*, Gauthier-Villars, Paris, 1955.

(*Faculté des Sciences,*
13, *place P.-Lebon, Lille, Nord.*)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Expression du tenseur d'impulsion-énergie d'un gaz visqueux conducteur de la chaleur en Relativité générale.* Note (*) de M. **Charles Marle**, présentée par M. André Lichnerowicz.

1. *Introduction.* — La théorie classique, non relativiste, de la conduction de la chaleur (loi de Fourier), conduit à une équation de type parabolique qui implique une propagation à distance instantanée. Il en est de même des théories classiques de la viscosité et de la diffusion. La transposition de ces théories à la Relativité générale doit être faite avec précautions, car une propagation à distance instantanée serait surprenante dans un tel cadre. Nous nous proposons d'effectuer cette transposition en examinant l'aspect moléculaire des phénomènes, au moyen d'un modèle cinétique relativiste simple. Dans cette Note, nous donnons la définition du flux de chaleur et du tenseur des contraintes de viscosité, ainsi que l'expression du tenseur d'impulsion-énergie d'un gaz. Dans une Note suivante nous utiliserons un modèle cinétique pour trouver l'expression du flux de chaleur et du tenseur des contraintes de viscosité en fonction des dérivées des quantités macroscopiques (vitesse, température) décrivant l'état local du gaz.

2. *La fonction de distribution des vitesses.* — Le gaz est considéré comme un système de particules toutes identiques, de masse m, n'ayant que des degrés de liberté de translation, échangeant de l'impulsion-énergie par collision. Nous supposons la durée des collisions petite auprès de celle de libre parcours, de sorte que nous négligeons l'impulsion-énergie du champ d'interaction entre les particules. L'état du gaz est décrit par une fonction de distribution des vitesses $\nu(x, u)$ [1], telle que

$$\nu(x, u)\, u^\gamma\, dV_\gamma\, d\Omega$$

soit le nombre de particules dont la ligne d'univers traverse la cible tridimensionnelle dV_γ, et dont l'extrémité du vecteur vitesse u^α tombe dans l'élément $d\Omega$ de la sphère unité. $d\Omega$ désigne l'élément d'aire invariante de cette sphère.

On sait alors que le vecteur numérique N^α et le tenseur d'impulsion-énergie $T^{\alpha\beta}$ sont définis par

$$N^\alpha = \int_\Omega \nu(x, u)\, u^\alpha\, d\Omega\,; \qquad T^{\alpha\beta} = m \int_\Omega \nu(x, u)\, u^\alpha u^\beta\, d\Omega.$$

Définissons le vecteur vitesse d'univers U^α, la densité matérielle propre r, la masse volumique ρ, l'énergie interne spécifique ε, par

$$U^\alpha = \frac{N^\alpha}{N}\,; \qquad U^\alpha U_\alpha = 1\,; \qquad r = Nm\,;$$

$$\rho = r\left(1 + \frac{\varepsilon}{c^2}\right) = T^{\alpha\beta} U_\alpha U_\beta.$$

3. *Expression du tenseur d'impulsion-énergie.* — Admettons que l'état thermodynamique du gaz soit décrit complètement par deux fonctions thermodynamiques. Or, on en connaît déjà précisément deux, r et ρ (ou ε). Il est donc possible de calculer toutes les autres, et notamment la pression p. Or on sait que pour un gaz en équilibre, le tenseur d'impulsion-énergie est $(\rho + p/c^2)\, U^\alpha U^\beta - p/c^2 g^{\alpha\beta}$, $g^{\alpha\beta}$ étant le tenseur métrique. Dans le cas présent il est donc naturel de décomposer $T^{\alpha\beta}$ comme suit : dans un repère où $U^0 = 1$, $U^i = 0$ ($i = 1, 2, 3$), on aurait

$$T^{00} = \rho; \qquad T^{0i} = \frac{1}{c^3} Q^i; \qquad T^{ij} = -\frac{1}{c^2}(p g^{ij} + \theta^{ij}),$$

Q^α étant le flux de chaleur, $\theta^{\alpha\beta}$ le tenseur des contraintes de viscosité. Dans un repère quelconque, le tenseur d'impulsion-énergie doit donc s'exprimer par

$$T^{\alpha\beta} = \left(\rho + \frac{p}{c^2}\right) U^\alpha U^\beta - \frac{p}{c^2} g^{\alpha\beta} + \frac{1}{c^3}(U^\alpha Q^\beta + U^\beta Q^\alpha) - \frac{1}{c^2}\theta^{\alpha\beta}.$$

Moyennant les conditions :

$$Q^\alpha U_\alpha = 0; \qquad \theta^{\alpha\beta} = \theta^{\beta\alpha}; \qquad \theta^{\alpha\beta} U_\beta = 0,$$

une fois $T^{\alpha\beta}$ et U^α connus, la décomposition de $T^{\alpha\beta}$ permettant d'exprimer Q^α et $\theta^{\alpha\beta}$ est unique. Il est facile de voir que les expressions qui en résultent, au moyen de la fonction de distribution des vitesses, donnent lorsque les vitesses d'agitation thermique sont petites auprès de C, les expressions classiques.

4. *Conséquences de cette expression.* — On voit que U^α n'est vecteur propre de $T^{\alpha\beta}$ que si $Q^\alpha = 0$.

Posons, comme le fait Lichnerowicz [2],

$$i = \varepsilon + \frac{p}{r} \quad \text{(enthalpie spécifique)}; \qquad f = 1 + \frac{i}{c^2} \quad \text{(indice du fluide)};$$

$$T\, ds = di - \frac{dp}{r} \quad \text{(avec T température, } s \text{ entropie spécifique).}$$

En calculant $\nabla_\alpha T^{\alpha\beta}$, puis $U_\beta \nabla_\alpha T^{\alpha\beta}$, ($\nabla_\alpha$ est le symbole de dérivation covariante), on peut écrire l'équation de conservation

$$(1) \qquad U_\beta \nabla_\alpha T^{\alpha\beta} = f \nabla_\alpha (r U^\alpha) + \frac{Tr}{c^2} U^\alpha \partial_\alpha s + \frac{1}{2c^2}\theta^{\alpha\beta}(\nabla_\alpha U_\beta + \nabla_\beta U_\alpha) + \frac{1}{c^3}\nabla_\alpha Q^\alpha - \frac{1}{c^3} Q_\beta U^\alpha \nabla_\alpha U^\beta = 0.$$

Or, il est naturel d'imposer la conservation du nombre de particules :

$$(2) \qquad \nabla_\alpha (r U^\alpha) = 0.$$

Alors l'équation (1) n'est autre que le bilan d'entropie du système. Inversement, si l'on admet que les seuls phénomènes dissipatifs sont liés aux contraintes de viscosité et au transfert de chaleur, cette équation

montre qu'on doit supposer (2) vérifiée. Autrement dit, la non-conservation du nombre de particules doit être considérée comme un phénomène dissipatif, au même titre qu'une réaction chimique. Cette propriété a déjà été soulignée par Lichnerowicz [2] dans le cas d'un fluide parfait en mouvement adiabatique. On voit qu'avec la présente définition du vecteur U^α et de la masse volumique ρ, on est amené à imposer la condition (2), même si le mouvement n'est pas adiabatique, si l'on admet la conservation du nombre de particules.

Les équations de conservation $\nabla_\alpha T^{\alpha\beta} = 0$ et $U_\beta \nabla_\alpha T^{\alpha\beta} = 0$ s'écrivent

$$c\dot{T} r U^\alpha \partial_\alpha s = -\frac{c}{2}\theta^{\alpha\beta}(\nabla_\alpha U_\beta + \nabla_\beta U_\alpha) - \nabla_\alpha Q^\alpha + Q_\beta U^\alpha \nabla_\alpha U^\beta, \tag{3}$$

$$c^2 f r U^\alpha \nabla_\alpha U^\beta = (g^{\alpha\beta} - U^\alpha U^\beta)\left(\partial_\alpha p + \nabla_\gamma \theta^\gamma_\alpha - \frac{1}{c} U^\gamma \nabla_\gamma Q_\alpha\right) - \frac{1}{c}(Q^\beta \nabla_\alpha U^\alpha + Q^\alpha \nabla_\alpha U^\beta). \tag{4}$$

Le premier membre et les deux premiers termes du second membre de (3) ainsi que tous les termes de (4) autres que ceux où intervient Q^α, constituent la généralisation naturelle, respectivement de l'équation du bilan d'entropie et des équations du mouvement d'un milieu continu en Mécanique classique. Il est facile de voir que les autres termes sont, lorsque les vitesses d'agitation thermique v sont petites auprès de c, d'ordre v^2/c^2. Ce sont donc des corrections relativistes que la théorie classique ignore.

(*) Séance du 9 juin 1965.

[1] J. L. SYNGE, *Relativity : the general theory*, chap. IV, § 1, North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1964.

[2] A. LICHNEROWICZ, *Cours sur l'hydrodynamique relativiste* professé au Collège de France en 1964-1965.

(*Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur le lien entre le groupe conforme et le groupe des rotations de l'espace pseudo-euclidien à six dimensions.* Note (*) de MM. **S. Kichenassamy** et **M. Baktavatsalou**, présentée par M. Louis de Broglie.

On établit une correspondance entre les variables (x^α) de l'espace-temps M_4 et les variables (z^A) de l'espace pseudo-euclidien V_6 en vue d'expliciter le lien entre le groupe conforme et le groupe des rotations de V_6.

1. Dans deux Notes récentes [(1), (2)], l'un de nous a souligné l'importance du groupe conforme $\mathcal{C}$, groupe d'invariance de l'accélération et de la suraccélération uniformes, dans l'étude de la Dynamique relativiste. Ce groupe $\mathcal{C}$ est déterminé par le groupe des transformations locales qui, à la métrique

$$(1.1)\quad \left\{ \begin{array}{l} ds^2 = \eta_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta, \qquad \eta_{ij} = -\delta_{ij}, \qquad \eta_{\alpha 0} = \delta_{\alpha 0} \\ \qquad (\alpha, \beta = 0, 1, 2, 3;\ i, j = 1, 2, 3) \end{array} \right.$$

font correspondre la métrique conforme :

$$(1.2)\quad ds'^2 = \Lambda^2 (x^\alpha)\, ds^2.$$

a. La partie $\mathcal{C}_0$ connexe à l'identité de $\mathcal{C}$ est fournie par les transformations du type

$$(1.3\,a)\quad x^{\alpha'} = \bar{a}^{\alpha'}_{\sigma}\, \check{x}^\sigma + b^{\alpha'}, \qquad \check{x}^\alpha = \frac{\mathrm{B} x^\alpha - a^\alpha x^\lambda x_\lambda}{\mathrm{B} - 2 a^\sigma x_\sigma + \mathrm{C} x^\lambda x_\lambda};$$

$$(1.3\,b)\quad \mathrm{BC} = a^\alpha a_\alpha, \qquad \eta_{\alpha'\beta'}\, \bar{a}^{\alpha'}_{\rho}\, \bar{a}^{\beta'}_{\sigma} = \frac{1}{\mathrm{B}^2}\, \eta_{\rho\sigma}.$$

Son algèbre de Lie engendrée par

$$(1.4)\quad \left\{ \begin{array}{l} a_\alpha = -(x^\lambda x_\lambda \delta^\sigma_\alpha - 2 x^\sigma x_\alpha)\, \partial_\sigma, \qquad \partial_\lambda = \dfrac{\partial}{\partial x^\lambda}; \\ \mathrm{P}_\alpha = \partial_\alpha; \\ \mathrm{M}_{\alpha\beta} = (\delta^\sigma_\alpha x_\beta - \delta^\sigma_\beta x_\alpha)\, \partial_\sigma; \\ \Delta = x^\sigma \partial_\sigma \end{array} \right.$$

est semi-simple et admet une sous-algèbre de Cartan de rang 3.

b. La partie non connexe de $\mathcal{C}$ est déterminée par l'inversion

$$(1.5)\quad \mathcal{J}:\ x^{\alpha'} = \frac{x^\alpha}{x^\sigma x_\sigma}.$$

Il n'est donc pas permis (2), comme il est fait d'habitude, d'assimiler le groupe conforme à l'ensemble $\mathcal{C}'$ formé par l'inversion $\mathcal{J}$ et les transformations finies correspondant à $\mathrm{M}_{\alpha\beta}$, P_α et Δ. On sait que la dilatation peut être rattachée à l'inversion; mais la correspondance qu'on établit entre $\mathcal{J}$ et les mouvements d'accélération uniforme non nulle nous paraît arbitraire.

2. D'autre part, Y. Murai ([3]) a établi que l'algèbre de Lie du groupe SO (2, 4) des rotations H_{AB} de l'espace pseudo-euclidien V_6 à six dimensions muni de la métrique (prise ici avec un changement de signature)

$$(2.1)\quad \begin{cases} d\Sigma^2 = g_{AB}\, dz^A\, dz^B \quad (A, B = 0, 1, 2, 3, 4, 5); \\ g_{\alpha\beta} = \eta_{\alpha\beta}, \quad g_{4A} = -\delta_{4A}, \quad g_{5A} = \delta_{5A} \end{cases}$$

est isomorphe à l'algèbre de Lie de $\mathcal{C}_0$, l'isomorphisme se traduisant par

$$(2.2)\quad \begin{cases} H_{\alpha\beta} = -iM_{\alpha\beta}, \quad H_{\alpha 4} + H_{\alpha 5} = a_\alpha; \\ H_{45} = i\Delta, \quad H_{\alpha 4} - H_{\alpha 5} = P_\alpha. \end{cases}$$

P. A. M. Dirac ([4]) a montré en adoptant des coordonnées

$$(2.3)\quad y^0 = z^0, \quad y^i = iz^i, \quad y^4 = iz^4, \quad y^5 = z^5$$

que le groupe des transformations qui laissent invariante l'hyperquadrique :

$$(2.4)\quad \delta_{AB}\, y^A y^B = 0$$

et le plan $y^4 + iy^5$ est le même que le groupe des rotations de l'espace euclidien à quatre dimensions rapporté aux coordonnées

$$(2.5)\quad x^\alpha = \frac{y^\alpha}{y^4 + iy^5},$$

l'opérateur ∂_α correspondant à

$$(2.6)\quad \partial_\alpha \to (y^4 + iy^5)^{-n} \left\{ \left(y_4 \frac{\partial}{\partial y^\alpha} - y_\alpha \frac{\partial}{\partial y^4} \right) + i \left(y_5 \frac{\partial}{\partial y^\alpha} - y_\alpha \frac{\partial}{\partial y^5} \right) \right\}.$$

Y. Murai ([5]) a ensuite tenté de montrer qu'il existe une correspondance $z^A \to x^\alpha$ telle que les rotations infinitésimales de V_6 coïncident avec les transformations infinitésimales de $\mathcal{C}$. Ce travail ne nous paraît pas satisfaisant pour les raisons que nous préciserons à la fin de cette Note.

3. Nous nous proposons maintenant d'expliciter une telle correspondance en effectuant les calculs modulo les infiniment petits d'ordre supérieur à 1.

Une transformation infinitésimale de $\mathcal{C}_0$ s'écrit

$$(3.1\,a)\quad x^{\alpha'} = (\delta^\alpha_\sigma + \varepsilon^\alpha_\sigma)\, x^\sigma + \varepsilon^\alpha;$$

$$(3.1\,b)\quad \eta_{\alpha'\beta'} (\delta^\alpha_\rho + \varepsilon^\alpha_\rho)(\delta^\alpha_\sigma + \varepsilon^\alpha_\sigma) = \frac{1}{B^2} \eta_{\rho\sigma},$$

ce qui conduit, si

$$(3.2)\quad B = 1 + \varepsilon, \quad a^\alpha = \tau^\alpha,$$

à poser

$$(3.3)\quad \eta_{\alpha\rho}\, \varepsilon^\alpha_\sigma = \varepsilon_{\underline{\rho\sigma}} + \varepsilon_{\rho\sigma}, \quad \varepsilon_{\underline{\rho\sigma}} = -\varepsilon \eta_{\rho\sigma}, \quad C = 0.$$

Une rotation infinitésimale de V_6 s'écrit

(3.4 *a*) $$z^{A'} = (\delta^A_B + e^A_B)\, z^B,$$

où

(3.4 *b*) $$\begin{cases} e^0_i = e^i_0, & e^0_4 = e^4_0, \quad e^0_5 = -e^5_0, \\ e^i_j = -e^j_i, & e^i_4 = -e^4_i, \quad e^i_5 = e^5_i, \quad e^4_5 = e^5_4. \end{cases}$$

Posons

(3.5) $$\overset{*}{x}{}^\alpha = \frac{z^\alpha}{\pi}, \qquad \overset{*}{x}{}^{\alpha'} = \frac{z^\alpha}{\pi'},$$

où π et π' sont des fonctions de (z^4, z^5) et $(z^{4'}, z^{5'})$ respectivement.

Il en résulte, compte tenu de (1.3) et de son inverse,

(3.6 *a*) $$x^\alpha = \frac{z^\alpha}{\pi} - \frac{1}{\pi^2}\left(2\tau^\sigma z_\sigma z^\alpha - \tau^\alpha z^\lambda z_\lambda\right);$$

(3.6 *b*) $$x^{\alpha'} = \frac{z^{\alpha'}}{\pi'} + \frac{1}{\pi'^2}\left(2\tau^\sigma z_{\sigma'} z^{\alpha'} - \tau^\alpha z^{\lambda'} z_{\lambda'}\right).$$

La comparaison de (3.1) et (3.6) donne

(3.7 *a*) $$\varepsilon^\alpha_\beta + \varepsilon\delta^\alpha_\beta = e^\alpha_\beta;$$

(3.7 *b*) $$\frac{e^\alpha_a z^a}{\pi'} - \frac{\tau^\alpha z^\lambda z_\lambda}{\pi'^2} = \varepsilon^\alpha \qquad (a = 4, 5);$$

(3.7 *c*) $$2\tau^\sigma z_\sigma = -\frac{\varepsilon\pi'^2}{\pi}.$$

Choisissons maintenant les fonctions arbitraires π et π' :

(3.8) $$\pi = z^4 - z^5, \qquad \pi' = z^{4'} - z^{5'}.$$

On voit alors que

(3.9) $$\pi' = \left\{1 - e^4_5 - (e^\alpha_4 + e^\alpha_5)\frac{z_\alpha}{\pi}\right\}\pi.$$

Il en résulte que, sous la condition

(3.10) $$g_{AB}\, z^A z^B = 0,$$

les conditions de compatibilité de (3.5), (3.7) et (3.8) sont :

(3.11 *a*) $$\tau^\alpha = \frac{1}{2}(e^\alpha_4 + e^\alpha_5);$$

(3.11 *b*) $$\varepsilon^\alpha = \frac{1}{2}(e^\alpha_4 - e^\alpha_5);$$

(3.11 *c*) $$\varepsilon = e^4_5,$$

ce qui est conforme à l'isomorphisme des algèbres de Lie de $\mathcal{C}_0$ et SO (2, 4). Toutefois, il convient de signaler que, conformément à notre point de vue exprimé dans [(1), (2)], la dilatation apparaît liée à l'accélération [*cf.* (3.7 *c*)].

Remarque. — Y. Murai ([5]) a tenté d'expliciter une telle correspondance :

a. en assimilant le groupe conforme à $\mathcal{C}'$;

b. en posant notamment $e_\alpha^4 = -e_\alpha^5$, ce qui restreint évidemment le nombre de rotations indépendantes de V_6;

c. et en liant l'inversion $\mathcal{J}$ à un mouvement hyperbolique qui, d'ailleurs dans le cas présent, se révèle être à accélération nulle.

Pour ces raisons, la correspondance préconisée dans ([5]) ne nous paraît pas satisfaisante, alors que la correspondance restreinte établie par P. A. M. Dirac garde toute sa signification.

(*) Séance du 9 juin 1965.

([1]) S. Kichenassamy, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3001.

([2]) S. Kichenassamy, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3865.

([3]) Y. Murai, *Prog. Theor. Phys.*, 9, 1953, p. 147.

([4]) P. A. M. Dirac, *Ann. Math.*, 37, 1936, p. 429.

([5]) Y. Murai, *Prog. Theor. Phys.*, 11, 1954, p. 441.

(*Institut Henri Poincaré,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

CRYOMÉTRIE. — *Étude cryométrique à haute température de la formation de solutions solides d'oxydes alcalino-terreux dans le fluorure du même métal.* Note (*) de M. **François Delbove**, Mlle **Christiane Bourlange** et M. **Georges Petit**, présentée par M. Jean Wyart.

La cryométrie est une méthode intéressante dans l'étude de la formation des solutions solides.

En effet, d'après la relation de Vant'Hoff :

$$\frac{1}{K}\frac{\Delta t}{m} = 1 - \rho,$$

où

K est la constante cryométrique du solvant;

Δt l'abaissement de la température de cristallisation de la solution liquide par rapport au solvant pur;

m la molalité de cette solution liquide;

ρ le coefficient de partage ou rapport des concentrations du corps dissous dans la solution solide et la solution liquide;

la cryométrie se révèle particulièrement apte à mettre en évidence les liens unissant la concentration du corps dissous dans le liquide à son intégrabilité dans le cristal [(1), (2)].

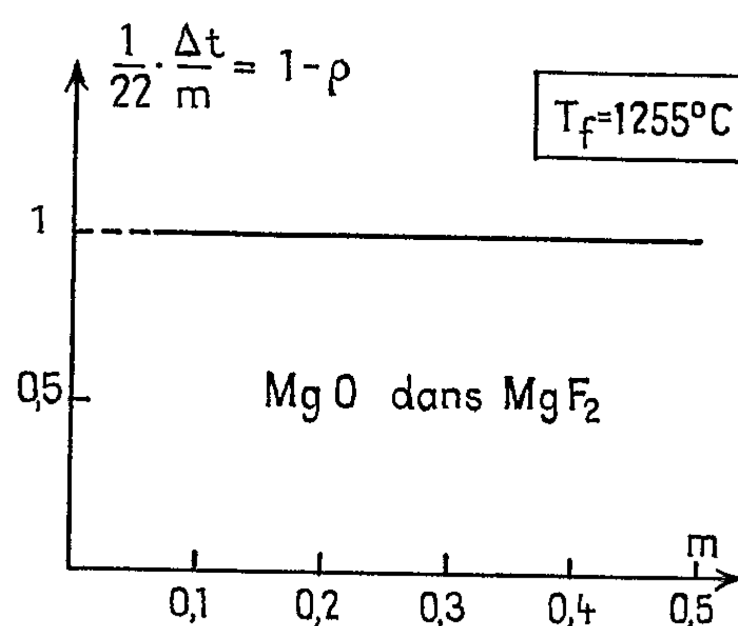


Fig. 1.

Nous avons étudié, à la suite d'un travail précédent [(3), (4)], les solutions solides que forment les oxydes alcalino-terreux dans le fluorure du même métal. La représentation (*fig.* 1, 2, 3 et 4) des résultats dans un diagramme analogue à celui de Raoult, où la molalité m est en abscisses et la valeur $1-\rho$ en ordonnées, nous permet de faire les constatations suivantes :

a. l'oxyde de magnésium, cubique du type NaCl, ne donne pas de solution solide dans le fluorure de magnésium, quadratique du type rutile ($\rho = 0$);

b. les oxydes de baryum et de strontium, cubiques du type NaCl, donnent des solutions solides dans leurs fluorures, cubiques du type fluorine ($\rho = 0{,}25$ et $0{,}23$ respectivement).

L'allure des courbes (horizontales) révèle une intégrabilité de ces oxydes dans le réseau cristallin du fluorure, proportionnelle à leur concentration

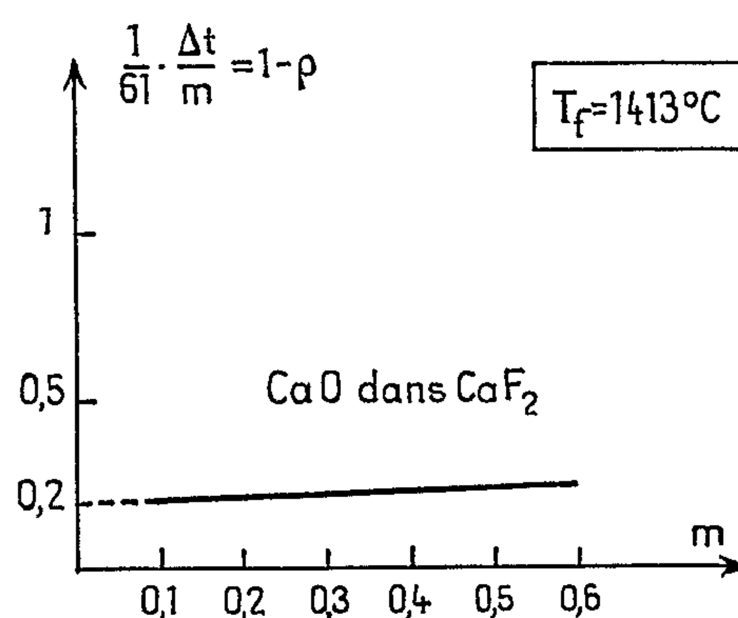


Fig. 2.

dans la phase liquide, tout au moins dans la zone de molalité étudiée. Les valeurs voisines obtenues pour le coefficient de partage ρ peuvent se comprendre par l'identité des systèmes cristallins des deux fluorures;

c. dans le cas de l'oxyde de calcium dissous dans le fluorure de calcium, on obtient un coefficient de partage beaucoup plus élevé, augmentant légèrement lorsque la concentration diminue ($\rho = 0{,}8$ à la limite de

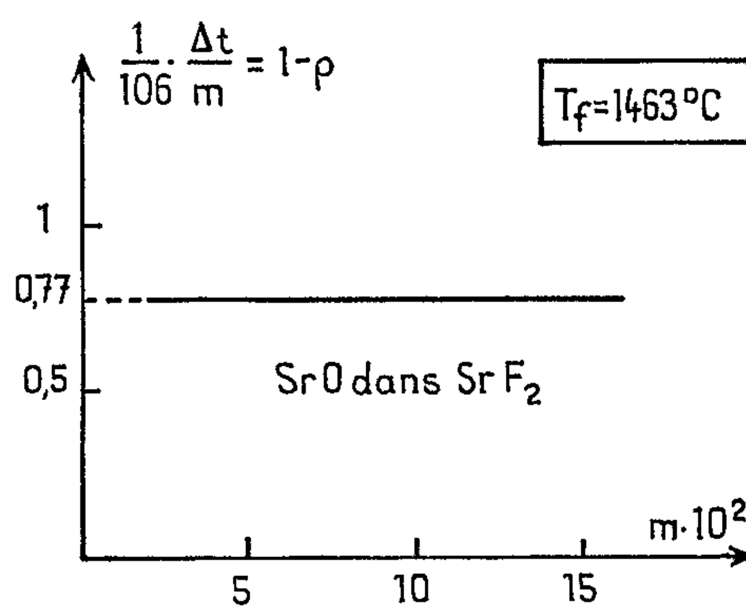


Fig. 3.

dilution). Cette énorme différence par rapport aux fluorures de baryum et de strontium peut être reliée à la transition de phase que manifeste la fluorine quelques centaines de degrés avant sa fusion ([5]); on peut supposer que la nouvelle phase, plus que la structure type fluorine, favorise la formation de solutions solides. Certains auteurs pensent que cette transition est du même type que celle observée pour le chlorure de stron-

tium [([6]), ([7])] : ce corps qui a la structure de la fluorine à basse température montre un désordre réticulaire anionique croissant avec la température, ce désordre allant avec une occupation statistique des sites vacants 1/2, 1/2, 1/2 du réseau par les anions Cl^- provenant des sites 1/4, 1/4, 1/4 et 3/4, 3/4, 3/4 ([8]); il manifeste en outre une grande propension à donner des solutions solides. On peut penser que la grande mobilité anionique, qui se manifeste ainsi, peut provoquer un remplacement facile des ions F^- par les ions O^{2-}.

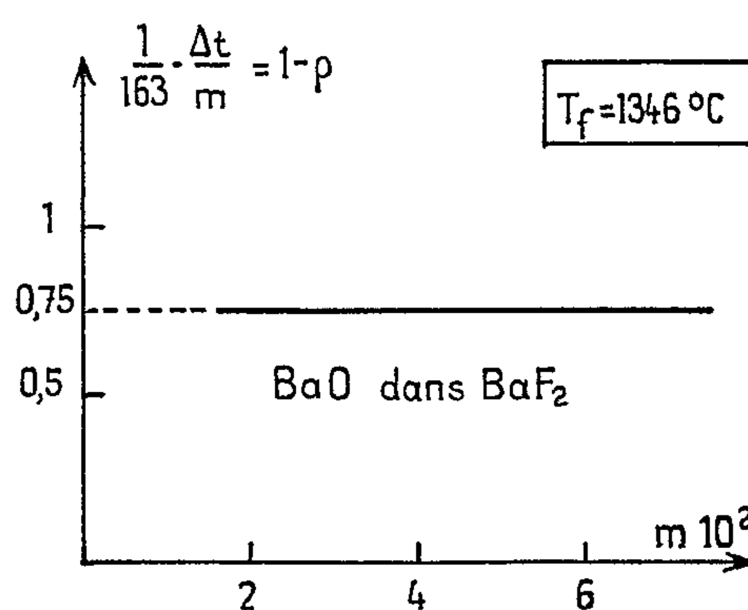


Fig. 4.

En conclusion, nous soulignerons encore les importantes possibilités qu'apporte la cryométrie dans la détermination de l'existence des solutions solides, et cela, dans des conditions où, à haute température par exemple, les mesures radiocristallographiques deviennent délicates, et où les domaines d'existence, en concentration et en température, de ces solutions peuvent être si réduits qu'elles peuvent échapper à l'observateur ([9]).

(*) Séance du 31 mai 1965.

([1]) P. PASCAL, *Chimie générale*, Masson, Paris, 3, 1951, p. 98-101.
([2]) Y. DOUCET, Monographies Dunod : *Techniques modernes et Applications de la cryométrie*, 1959, p. 185-190.
([3]) F. DELBOVE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2192.
([4]) F. DELBOVE et G. PETIT, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1388.
([5]) NAYLOR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 150-152.
([6]) DWORKIN et BREDIG, *J. Chem. Engng. Data. U. S. A.*, 8, n° 3, 1963, p. 416-417.
([7]) JANZ, KELLEY et PERANO, *Trans. Faraday Soc.*, 59, n° 12, 1963, p. 2718-2722.
([8]) CROATTO et BRUNO, *Gazz. Chim. Ital.*, 76, 1946, p. 246-254.
([9]) MUKERJI, *Mem. Sc. Rev. Metal. Fr.*, 60, 1963, p. 785-796 (*cf.* p. 792).

(*Laboratoire de Physique-Enseignement, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Propriétés de lignes exponentielles.*

Note (*) de M. **Jean-Claude Matheau**, transmise par M. Léopold Escande.

Les fréquences de résonance et d'antirésonance d'un résonateur exponentiel sont déterminées à l'aide de courbes. Cela facilite le calcul de filtres de fréquences d'absorption non uniformément réparties ainsi que celui de tronçons adaptateurs d'impédances.

La résolution de l'équation différentielle aux coefficients de réflexion Γ, pour une ligne exponentielle sans pertes dont l'impédance caracté-

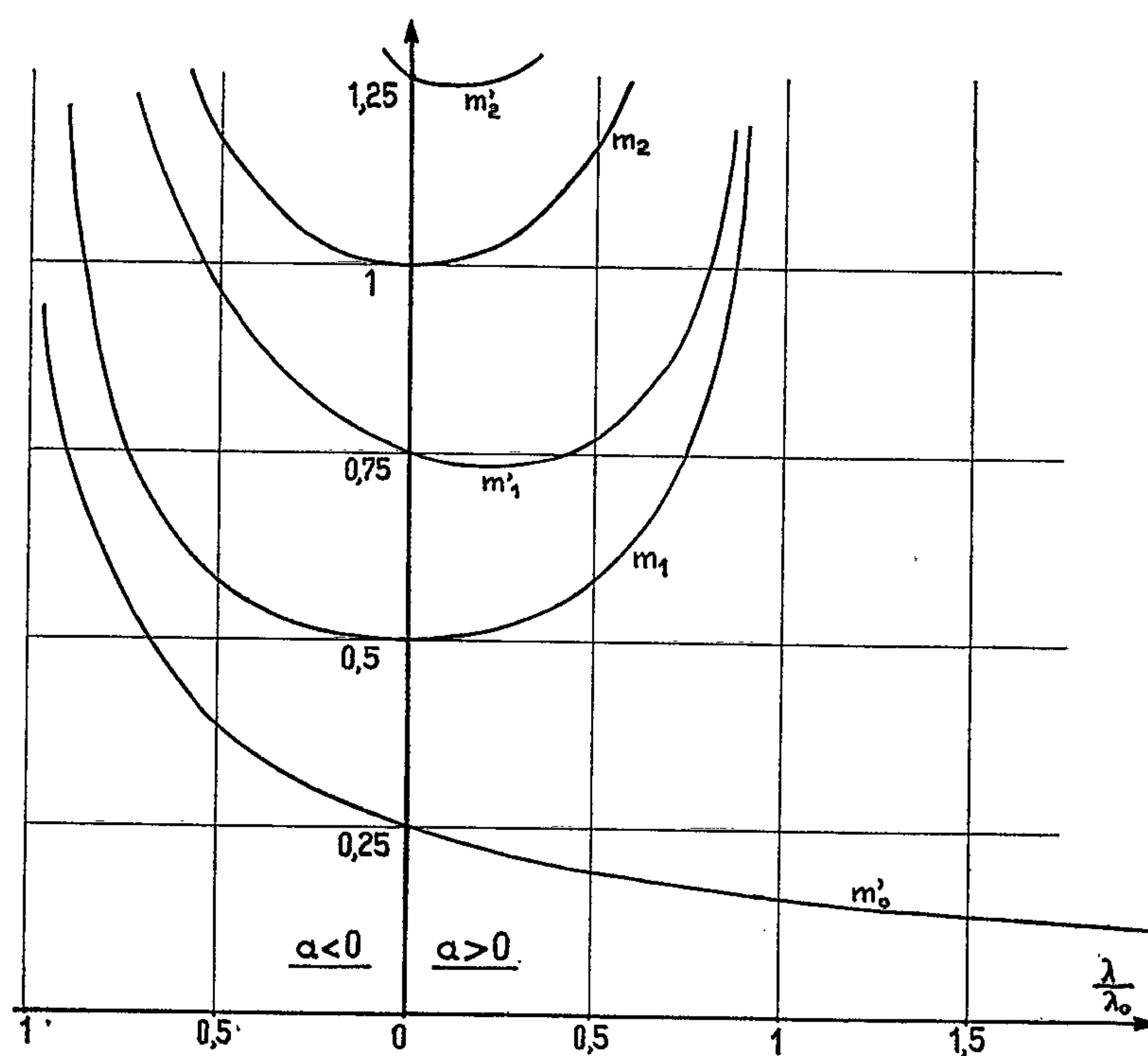


Fig. 1.

ristique varie selon la loi $Z(x) = Z(0)\, e^{ax}$ avec $\gamma = j\beta$ (constante de propagation),

$$S^2 = 1 - \frac{4\beta^2}{a^2} \quad \text{et} \quad \Gamma(0) = \Gamma_0,$$

donne

$$\Gamma(x) = j\frac{2\beta}{a} - S\,\frac{\operatorname{th}\dfrac{Sax}{2} - \dfrac{1}{S}\left(\Gamma_0 + \dfrac{2j\beta}{a}\right)}{1 - \dfrac{1}{S}\left(\Gamma_0 + \dfrac{2j\beta}{a}\right)\operatorname{th}\dfrac{Sax}{2}}.$$

Si l'on considère un tronçon dont l'extrémité est en circuit fermé ou en circuit ouvert : $\Gamma_0 = \pm 1$ les longueurs l correspondant à des résonateurs seront obtenues pour $\Gamma(l) = \pm 1$.

Quatre combinaisons sont possibles, considérons le cas où

$$\Gamma(0) = \Gamma(l) = -1.$$

On obtient la condition

$$\text{th}\frac{Sal}{2} = 0.$$

1° Si S est réel, pas de solution, sauf $l = 0$.

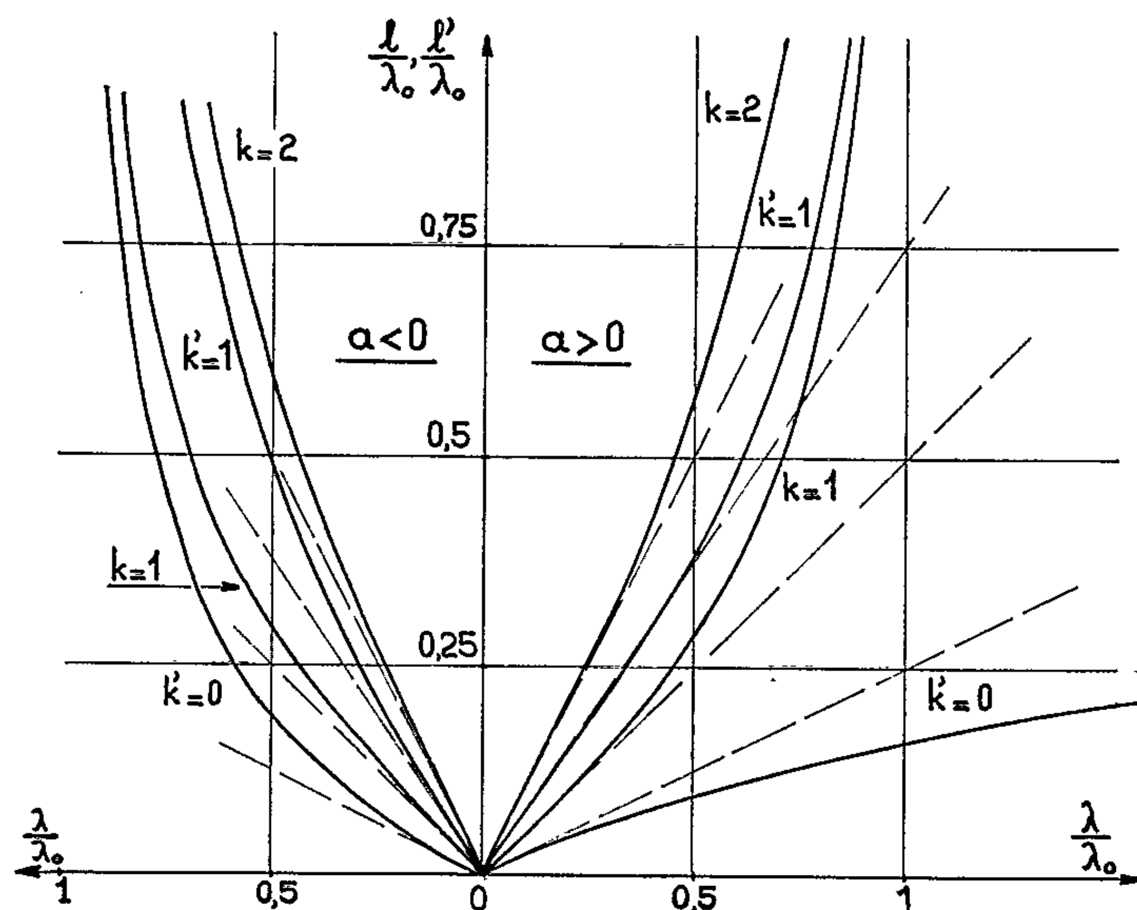


Fig. 2.

2° Si S est imaginaire pur : $S = j\sigma$ (σ réel non nul),

$$m = \frac{l}{\lambda} = \frac{k}{2\sqrt{1 - \left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^2}},$$

avec $\lambda_0 = 4\pi / |a|$ et k entier positif.

Soit maintenant le cas où $\Gamma(0) = -\Gamma(l) = -1$.

On obtient la condition

$$\text{th}\frac{Sal}{2} = S,$$

$$m' = \frac{l'}{\lambda} = \frac{2}{Sa\lambda}\arg\text{th}\,S.$$

1° Si S est réel, soit $|a|\lambda > 4\pi$ on n'obtient qu'une valeur de l' et pour avoir $l' > 0$, il faut $a > 0$.

Pour $a < 0$ cette formule ne donne pas l'antirésonance.

2° Si S est imaginaire pur : $S = j\sigma$ (σ réel non nul),

$$m' = \frac{l'}{\lambda} = \frac{1}{\beta\sigma}\left[\operatorname{arc\,tg}\sigma + (-1)^{\frac{|\sigma a|}{\sigma a}} k'\pi\right].$$

Les courbes $m(\lambda/\lambda_0)$ et $m'(\lambda/\lambda_0)$ sont représentées sur la figure 1 pour $k = 1$, 2 et $k' = 0$, 1, 2.

Dans le cas où $\Gamma(0) = 1$ (circuit ouvert) on obtient les courbes respectivement symétriques par rapport à l'axe des ordonnées.

Pour une utilisation pratique des résultats, il est commode de tracer $(l/\lambda_0)(\lambda/\lambda_0)$ ou $(l'/\lambda_0)(\lambda/\lambda_0)$. Ces courbes sont représentées sur la figure 2.

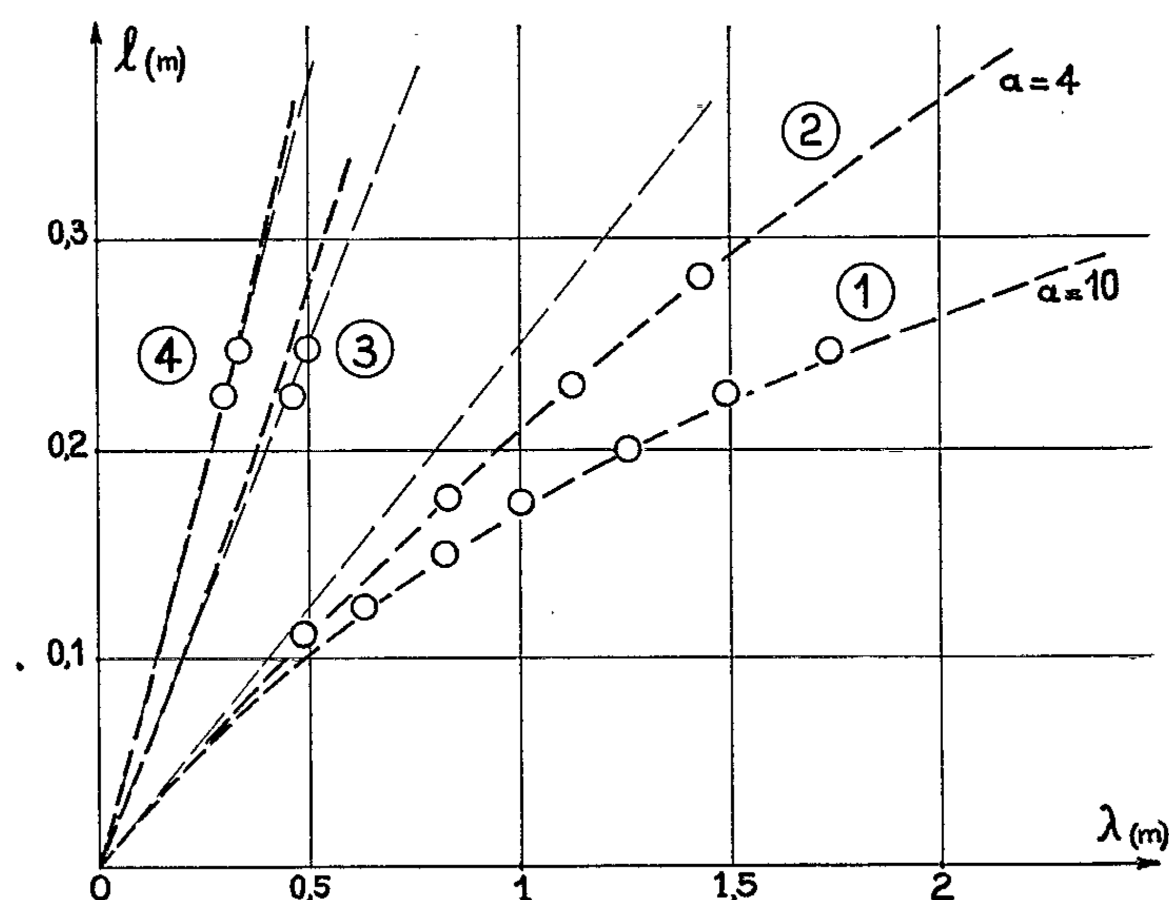


Fig. 3.

Elles permettent, connaissant a, de déterminer les fréquences de résonance et d'antirésonance d'un tronçon de longueur donnée. La détermination de a et de la longueur d'un résonateur ayant deux fréquences de résonance ou d'antirésonance prescrites est également facile.

Pour un tronçon en court-circuit de longueur l, la première résonance a lieu pour une longueur d'onde λ_1, les autres résonances et antirésonances ont lieu pour des longueurs d'ondes toutes inférieures à $\lambda_0 = 4\pi/|a|$. Par le choix de a, on peut ainsi rejeter, si elles sont indésirables, toutes les résonances secondaires au-delà d'une limite fixée à l'avance, ce qui est parfois utile, par exemple, lorsqu'on désire le bon comportement d'un filtre en régime transitoire.

Pour de fortes valeurs de a, on obtient des résonateurs de faibles dimensions et possédant des coefficients de surtension élevés.

Des mesures effectuées sur de multiples tronçons en faisant varier a et l ont vérifié les calculs, la figure 3 montre la concordance de points de mesure avec les courbes théoriques :

Courbe 1 : antirésonance d'un résonateur fermé pour $a = 10$.
» 2 : antirésonance d'un résonateur fermé pour $a = 4$.
» 3 : résonance d'un résonateur fermé pour $a = 10$.
» 4 : deuxième antirésonance d'un résonateur fermé pour $a = 10$.

La répartition non uniforme des fréquences de résonance et d'antirésonance permet la réalisation de filtres haute fréquence en particulier de filtres d'harmoniques dont nous étudions actuellement les performances.

(*) Séance du 9 juin 1965.

(*Laboratoire d'Électronique et de Haute fréquence, E.N.S.E.E.H.T.,
2, rue Camichel, Toulouse, Haute-Garonne.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Fonction de distribution des vitesses électroniques dans un plasma de césium en régime d'oscillation.* Note (*) de M. **Jean-Baptiste Moreau**, transmise par M. Louis Néel.

La structure de la diode à plasma de césium a été décrite dans une Note précédente (1). L'émetteur polycristallin de tantale, porté à haute température (2 000°K) par bombardement électronique, se trouve à 5 mm du collecteur (500°K); celui-ci est percé en son centre d'un trou par lequel une sonde de Langmuir plane, en tungstène de 0,125 mm^2 de surface pénètre de 2 mm dans l'espace interélectrode. Le volume du plasma est alors de l'ordre de 500 mm^3 et sa densité de l'ordre de 10^{11} électrons/cm^3, dans les conditions usuelles de fonctionnement.

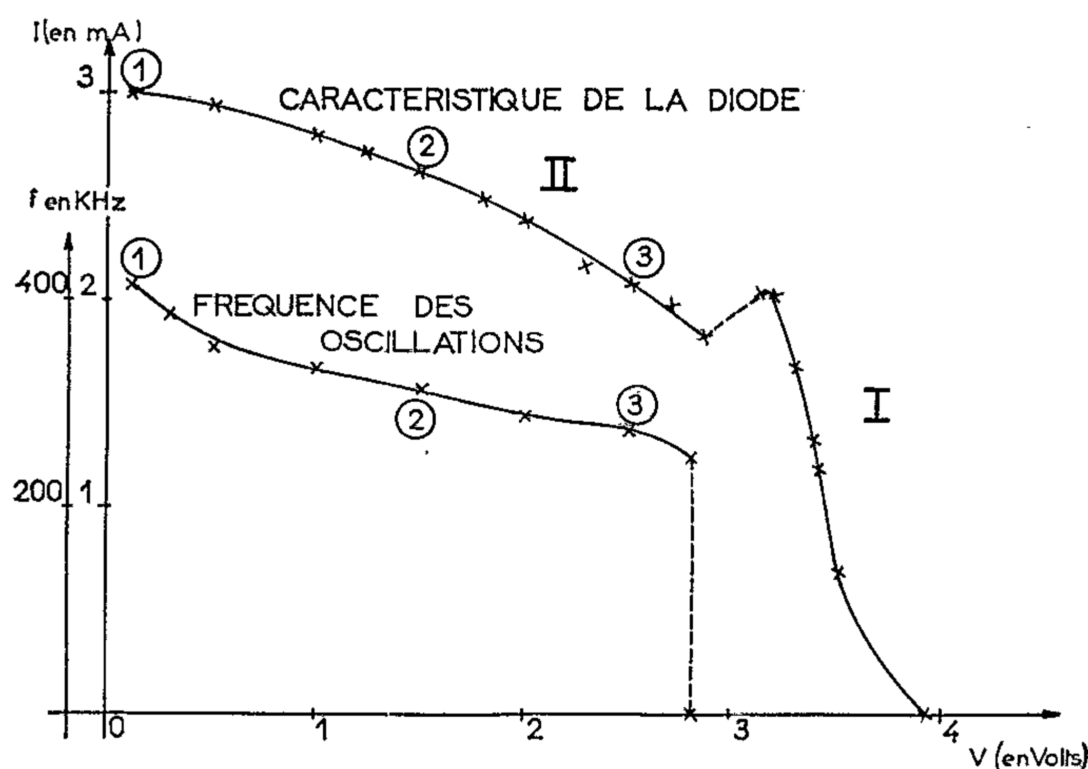


Fig. 1.

Lorsqu'on opère à basse pression de césium (température du bain de l'ordre de 30°C) la caractéristique $I = f(v)$ du courant débité par la diode en fonction de la tension, a la forme représentée sur la figure 1. Cette caractéristique est constituée de deux parties, séparées, au voisinage de 3 V, par une nette discontinuité. On constate que dans la région I, au-delà de 3 V, le plasma est stable : aucune oscillation ne se manifeste. Dans la région II, entre 2,8 et 0 V, des oscillations apparaissent, dont la fréquence augmente comme l'indique la figure 1, de 250 à 400 kHz, lorsque la différence de potentiel aux bornes de la diode diminue. Les fréquences observées varient peu avec la pression de césium tant que la température du césium reste inférieure à 80°C. Au-delà de cette température, d'autres types d'oscillations apparaissent que nous ne considérerons pas ici.

D'autres propriétés du plasma varient au niveau de cette discontinuité, qui se présente comme un seuil d'amorçage des oscillations. Les caractéristiques de sonde sont différentes suivant qu'on se trouve dans l'une ou l'autre région de fonctionnement. La figure 2 représente un réseau de caractéristiques de sonde, relevées en différents points de fonctionnement de la diode à basse pression de césium. Dans la région I (caractéristique 4) le courant électronique croît exponentiellement lorsque le potentiel appliqué à la sonde est inférieur au potentiel de plasma. Ceci correspond, dans la

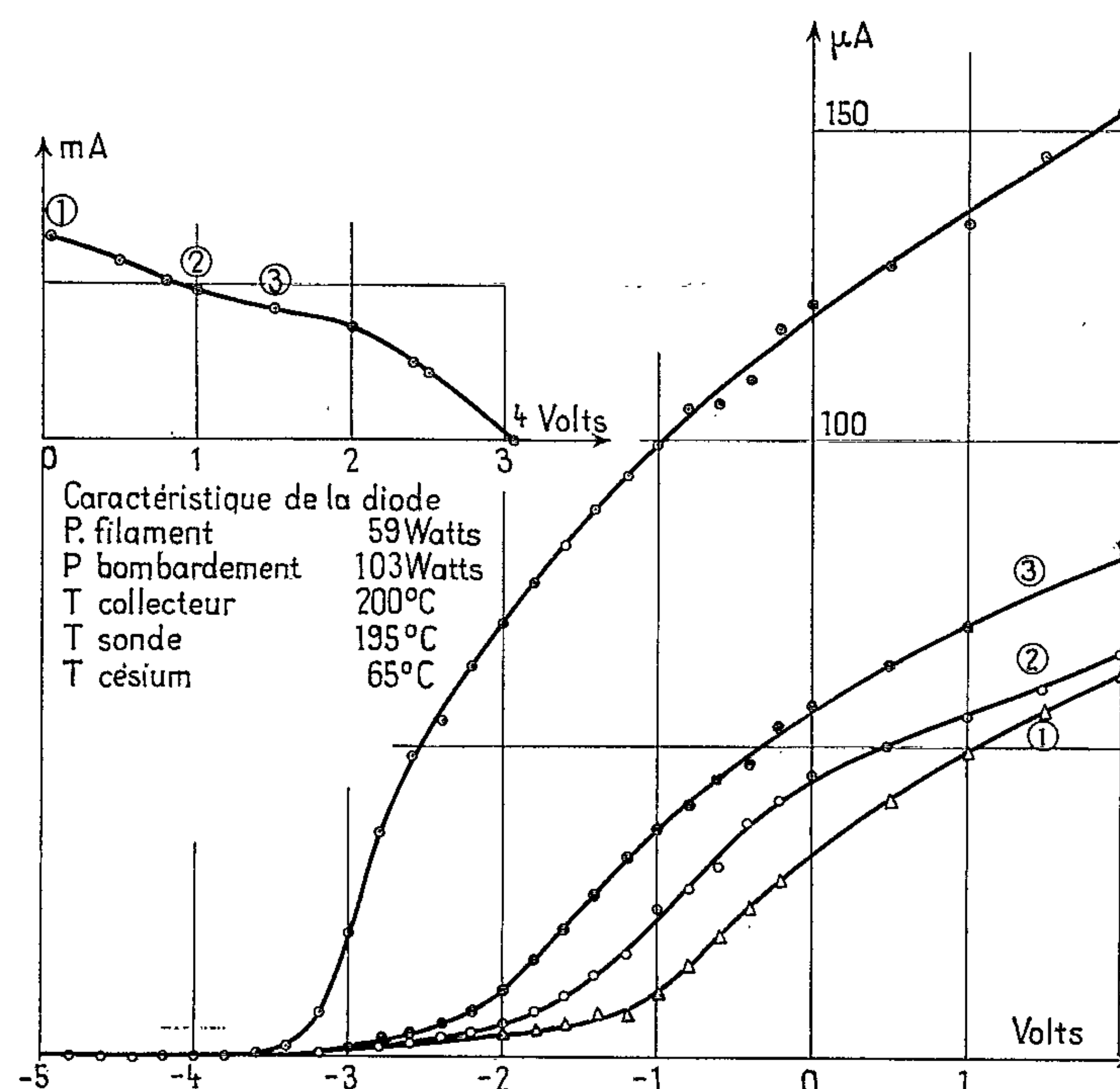


Fig. 2.

théorie classique de la sonde de Langmuir, à une distribution maxwellienne des électrons dont la température est alors inversement proportionnelle à la pente de la droite représentant la caractéristique en coordonnées semi-logarithmiques. Lorsqu'on se déplace sur toute la partie de la caractéristique, dans la région I, on obtient ainsi des températures électroniques de l'ordre de 2 000 à 3 000°K. Au contraire, les caractéristiques (1, 2, 3) relevées dans la région II, où règnent les oscillations, ne sont plus représentables par une simple loi exponentielle; l'interprétation de ces caractéristiques ne peut se faire suivant la méthode classique de Langmuir. On vérifie d'ailleurs que cette forme anormale des caractéristiques n'est pas provoquée par une variation du potentiel de sortie de la sonde. Ce potentiel qui dépend, en effet, du taux de recouvrement en césium de la surface de la sonde est une fonction de la température de la sonde et

de la pression de césium. Or, les caractéristiques de sonde relevées à l'oscillographe ont la même forme que celles relevées point par point; au cours du balayage d'une caractéristique (50 fois par seconde), la température de la sonde n'a pas le temps de varier sensiblement et son potentiel de sortie reste constant.

Pour tirer parti de ces caractéristiques, nous avons utilisé une méthode graphique mise au point par Medicus (2). Cette méthode suppose que la distribution des électrons est isotrope, mais s'applique aux distributions

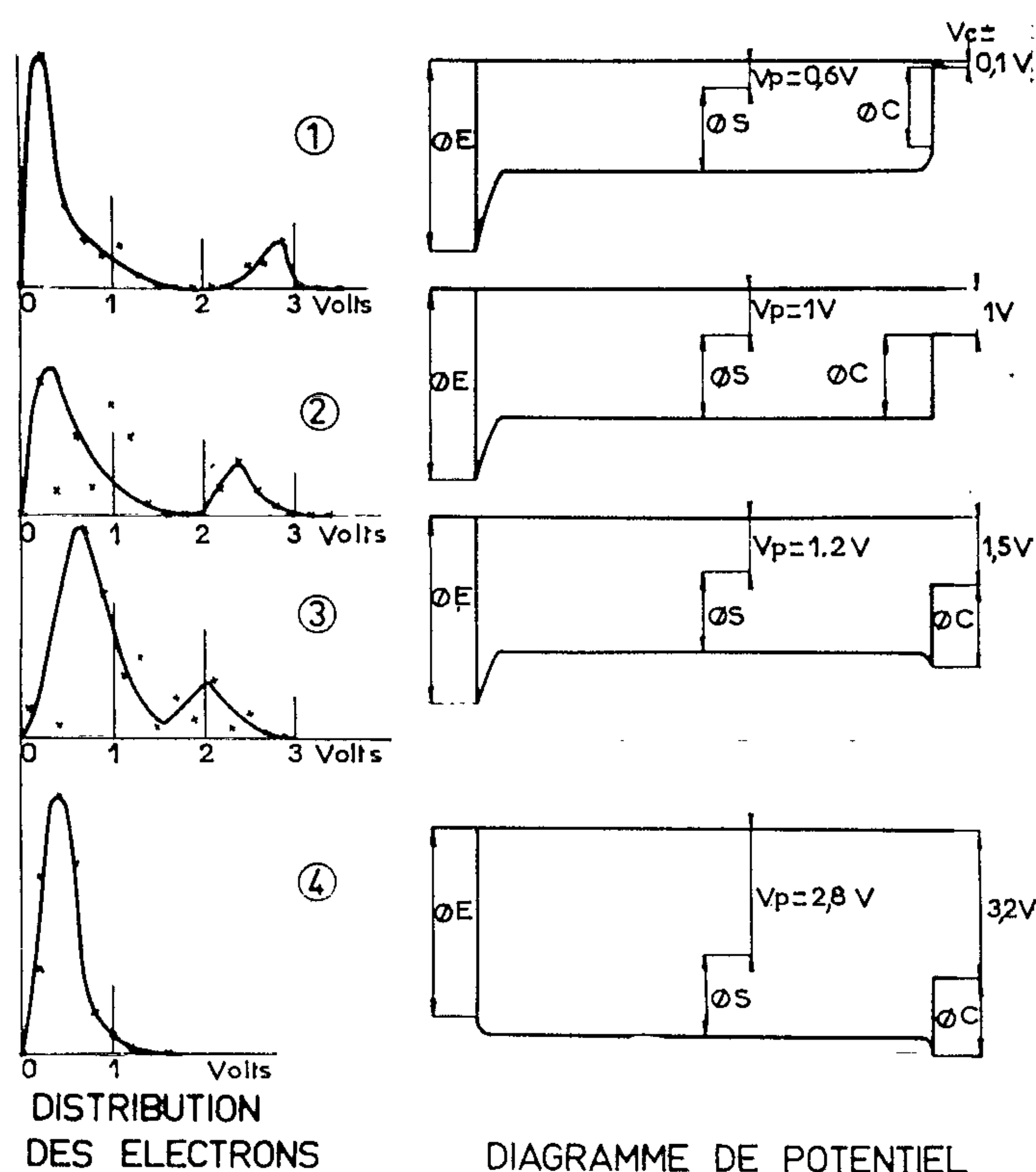


Fig. 3.

non maxwelliennes. Les résultats sont représentés sur la figure 3, qui montre la distribution des électrons ainsi obtenue et, d'autre part, la répartition de potentiel dans l'espace interélectrode, relevé comme nous l'avons signalé dans la Note précédente (1). On remarque dans la région II (distributions 1, 2, 3), où se manifestent des oscillations, la présence de deux groupes d'électrons de vitesses différentes ainsi que l'existence, au niveau de l'émetteur, d'une gaine accélératrice pour les électrons. Plus la hauteur de cette gaine est importante, plus l'énergie des électrons rapides est grande. Lorsque la charge d'espace de cette gaine est de signe contraire, la distribution (4) des électrons est maxwellienne et aucune oscillation ne se manifeste. On obtient alors un plasma permanent stable d'ions alcalins,

à distribution électronique maxwellienne. L'émetteur est bordé par une gaine électronique. Dès que le courant dépasse un certain seuil, des oscillations apparaissent et la distribution des électrons n'est plus maxwellienne ; la gaine près de l'émetteur est de nature ionique et peut accélérer des électrons qui vont traverser le plasma.

Nous avons comparé la fréquence des oscillations observées (*fig.* 1) à la fréquence des oscillations stationnaires ioniques, du type acoustique, excitées par un faisceau d'électrons traversant un plasma ([3]) :

$$f = \frac{1}{D}\left(\frac{\gamma k T_e}{M}\right)^2,$$

γ, coefficient d'adiabaticité, est égal à 3 dans le cas considéré, M est la masse des ions césium et D est la distance émetteur-collecteur (5 mm).

Le faisceau d'électrons est constitué des électrons rapides accélérés par la gaine de hauteur V_g qui borde l'émetteur; T_e est la température équivalente

$$kT_e = eV_g.$$

Les fréquences observées et calculées sont comparées dans le tableau suivant :

Point sur la caractéristique.	Fréquences observées (kHz).	Fréquences calculées (kHz).
1	420	392
2	310	345
3	272	226

Il semble donc que les oscillations ioniques qu'on observe dans les plasmas de césium à basse pression soient créées par une interaction du plasma avec un faisceau d'électrons accélérés par la gaine qui borde l'émetteur.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) E. Dieulesaint et J. B. Moreau, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 741.
(2) G. Medicus, *J. Appl. Phys.*, 27, 1956, p. 1242.
(3) J. S. Chivian, *J. Appl. Phys.*, 35, 1964, p. 302.

(*Conservatoire National des Arts et Métiers* et *Compagnie Française Thomson-Houston*.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Nouvelle méthode pour la détermination des intensités de bandes fortes dans l'infrarouge à partir de la largeur de bande dans le spectre.* Note (*) de Mmes **Josette Vincent-Geisse** et **Évelyne Cohen de Lara-Benzaquen**, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous proposons une nouvelle méthode, simple, de détermination des intensités de bandes dans l'infrarouge. Fondée sur la mesure de la largeur de bande dans le spectre, elle se montre intéressante toutes les fois où l'intensité est trop forte pour appliquer la méthode classique de Ramsay et trop faible pour utiliser le procédé indirect de la dispersion.

Un des procédés de détermination de l'intensité A d'une bande d'absorption consiste à mesurer son coefficient d'absorption maximale k_M et sa demi-largeur Δ à mi-hauteur.

Si la bande suit la forme de Lorentz, on applique la relation

$$A = \pi \Delta k_M,$$

où A représente l'intensité intégrée de la bande

$$A = \int k \, d\nu$$

et

$$k = \frac{A\Delta}{\pi[\Delta^2 + (\nu - \nu_0)^2]}, \qquad k = \frac{1}{l} \ln \frac{I_0}{I},$$

l étant l'épaisseur absorbante.

Ce procédé, très simple, susceptible de correction pour tenir compte de la largeur de fente spectrale [1], ne s'applique plus, lorsque l'absorption maximale est totale, puisque alors I_0/I devient infini. Ce cas se présente chaque fois que la bande étudiée se montre trop intense, même sous faible épaisseur; les grandeurs Δ et k_M ne sont alors plus accessibles à l'expérience.

Nous proposons, dans ce cas, une méthode de mesure très simple de A et Δ.

Principe de la méthode. — Examinons la courbe I/I_0 fonction de la fréquence, telle qu'elle nous est donnée directement par le spectrophotomètre, et appelons demi-largeur spectrométrique, Δ_s, la demi-largeur, à mi-hauteur, de cette courbe (*fig.* 1). Pour $\nu = \nu_0 \pm \Delta_s$, I/I_0 possède une valeur égale à la moyenne arithmétique entre 1 et $(I/I_0)_m$. Cette grandeur avait été déjà introduite dans une publication antérieure [2]; elle est donnée par la relation

$$1 + \left(\frac{\Delta_s}{\Delta}\right)^2 = \frac{\delta}{\ln \frac{2}{1 + e^{-\delta}}}, \tag{1}$$

dans laquelle $\delta = Al/\pi\Delta$.

Cette expression, assez compliquée, peut se simplifier dans le cas où l'absorption n'est pas trop considérable. La figure 2 montre la variation

de Δ_s/Δ en fonction de la variable δ. Pour $\delta < 5$ ou $\Delta_s/\Delta < 2,5$ elle se confond très sensiblement avec une droite, d'ordonnée à l'origine 1 et de pente 0,3 :

$$\frac{\Delta_s}{\Delta} = 1 + 0,3\,\delta. \tag{2}$$

Au-delà, elle s'en écarte rapidement et ne présente plus d'intérêt pratique, car la largeur spectrométrique se situe alors de plus en plus

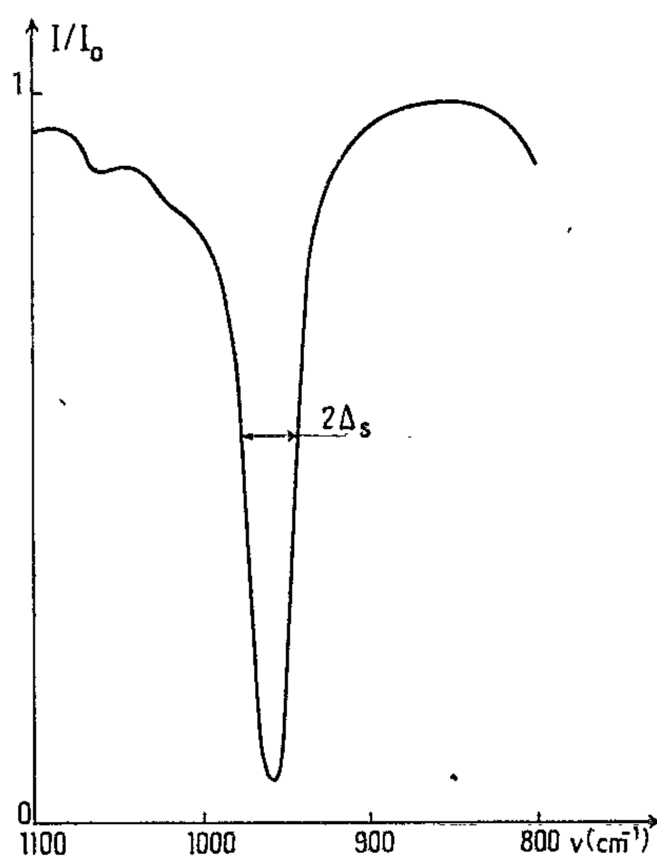


Fig. 1. — Spectre d'absorption du bromoéthane. $l = 50\ \mu$.

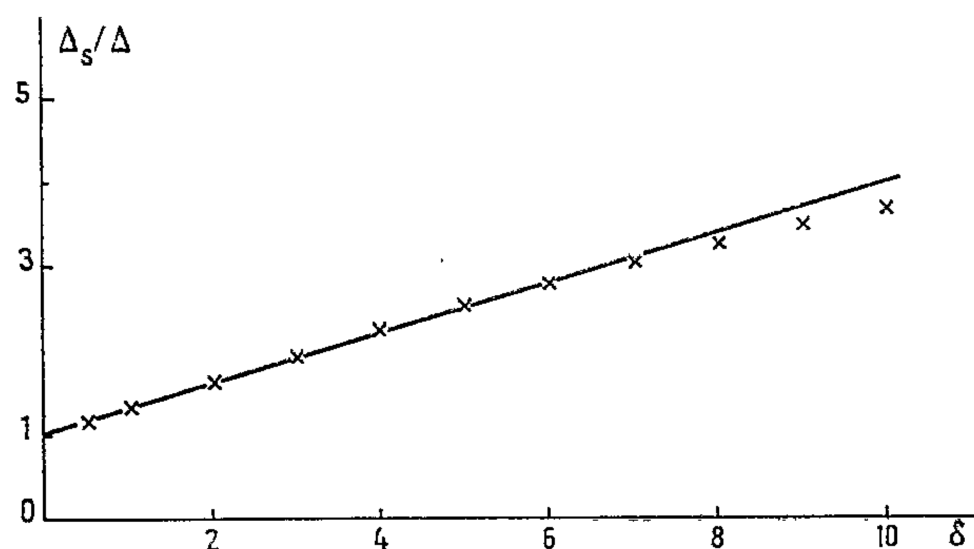


Fig. 2. — Δ_s/Δ, fonction de δ.
× × × × Points calculés d'après la fonction rigoureuse (1);
———— Droite d'équation (2).

loin dans les ailes de la courbe de Lorentz, et l'on sait précisément que la courbe de Lorentz montre, en général, une bonne approximation, sauf, précisément, dans le bas des ailes. En se limitant à la portion de la figure 2 assimilable à une droite on reste également dans les limites où la théorie précédente recouvre les résultats expérimentaux avec une bonne approximation.

Mesures d'intensité. — La mesure des intensités découle immédiatement de la formule (2) qui s'écrit

$$\Delta_s = \Delta + 0{,}3\frac{l}{\pi}A. \tag{3}$$

On mesure la largeur spectrométrique Δ_s pour plusieurs largeurs de cuve. Si les points s'alignent, l'ordonnée à l'origine fournit Δ et la mesure de la pente permet de calculer l'intensité A. Il faut s'assurer qu'on est bien dans la partie rectiligne de la courbe en vérifiant qu'on a $\Delta_s \leqq 2{,}5\,\Delta$ pour tous les points de la droite. D'autre part, on aura intérêt, toutes les fois

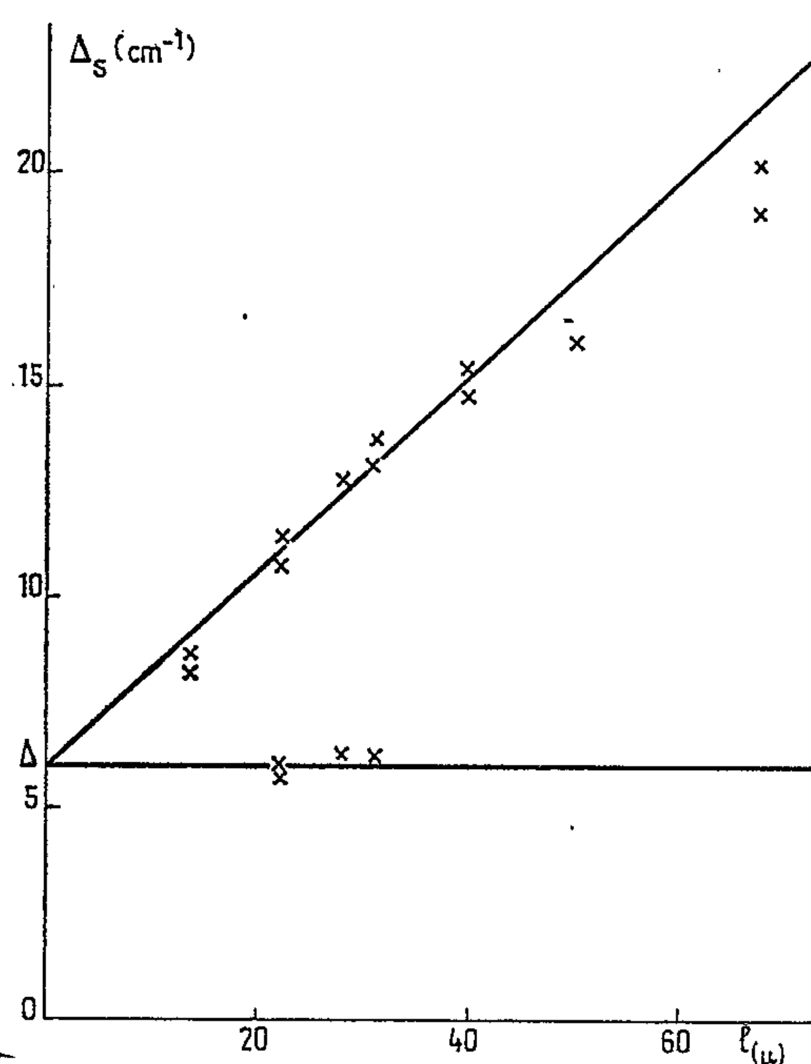


Fig. 3. — Δ_s expérimental. Bande du bromoéthane.

où ce sera possible, à déterminer Δ directement. Pour cela, la mesure de l'épaisseur l n'est pas indispensable et, si la substance étudiée est liquide, il suffira, en général, d'écraser une goutte entre deux lames pour avoir une valeur correcte de Δ.

Ce procédé, très simple, se montre utile dans le cas des bandes un peu trop fortes pour que la méthode de Ramsay soit facilement applicable. Elle échoue, par contre, également lorsque son utilisation conduit à des points en dehors de la partie rectiligne de la courbe pour les plus faibles épaisseurs réalisables.

Application à la bande du bromoéthane à $960\,\text{cm}^{-1}$. — La bande de valence C—C du bromoéthane à $960\,\text{cm}^{-1}$ présente un cas d'application intéressante de la méthode proposée. Cette bande se montre, en effet, suffisamment intense pour que l'absorption soit déjà presque totale sous une épaisseur de $50\,\mu$ (*fig.* 1). La figure 3 donne la courbe de la largeur spectrométrique Δ_s en fonction de la longueur l. Pour les plus faibles

épaisseurs nous avons pu mesurer Δ, ce qui permet de déterminer l'ordonnée à l'origine de la droite, avec une plus grande précision. Pour $\Delta_s < 2{,}5\,\Delta$ nous voyons que les points s'alignent très correctement sauf ceux correspondant à la plus petite épaisseur pour lesquels l'erreur relative est importante. Pour les plus grandes valeurs de Δ_s les points se placent au-dessous de la droite, conformément à la courbe théorique (*fig.* 2). On en déduit $A = 2{,}4.10^4\ \text{cm}^2$. Cette valeur est à rapprocher de celle obtenue directement par dispersion de l'indice de réfraction, $A = 2{,}3.10^4\ \text{cm}^{-2}$. La concordance est très satisfaisante, compte tenu du fait que l'intensité de cette bande se trouve à la limite inférieure des possibilités de la méthode par dispersion.

Conclusion. — La méthode proposée se montre utile pour la détermination des intensités qui sont trop fortes pour les méthodes classiques d'absorption et trop faibles pour la méthode de dispersion de l'indice de réfraction. Conduisant à des mesures faciles elle donne, de surcroît, la largeur de la bande.

(*) Séance du 31 mai 1965.

(1) D. A. RAMSAY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 72-80.
(2) J. VINCENT-GEISSE, *Ann. Phys.*, 10, 1955, p. 185-200.

(*Département infrarouge, Laboratoire de Recherches physiques, 1, rue Victor Cousin, Sorbonne, Paris, 5e.*)

EFFET RAMAN. — *Diffusion Raman de différents liquides dans la direction de la lumière excitatrice.* Note (*) de M. **Georges Bret**, présentée par M. Maurice Ponte.

Des liquides placés à l'extérieur de toute cavité optique et excités par la lumière d'un laser déclenché à rubis émettent dans un petit angle solide contenant la direction du faisceau incident de la lumière Raman spontanée dont l'intensité reste proportionnelle à l'intensité de la lumière laser jusqu'au seuil d'émission stimulée. Ce seuil dépend de la structure de mode du faisceau laser, et il est défini par une émission Raman toujours très intense comparée à l'émission Raman spontanée. Ces mesures permettent d'évaluer la section efficace de diffusion Raman et l'intensité de la lumière Raman en photons par mode au seuil d'émission stimulée.

Nous avons étudié la diffusion Raman de différents liquides dans un petit angle solide contenant la direction de la lumière excitatrice fournie ici par un laser déclenché à rubis. Des filtres placés devant le détecteur de lumière Raman nous permettent d'isoler la première raie Stokes correspondant à chaque vibration moléculaire. Lorsqu'une raie parasite correspondant à une autre vibration moléculaire ne peut être complètement éliminée, on en tient compte dans le calcul du flux de lumière Raman réellement mesuré.

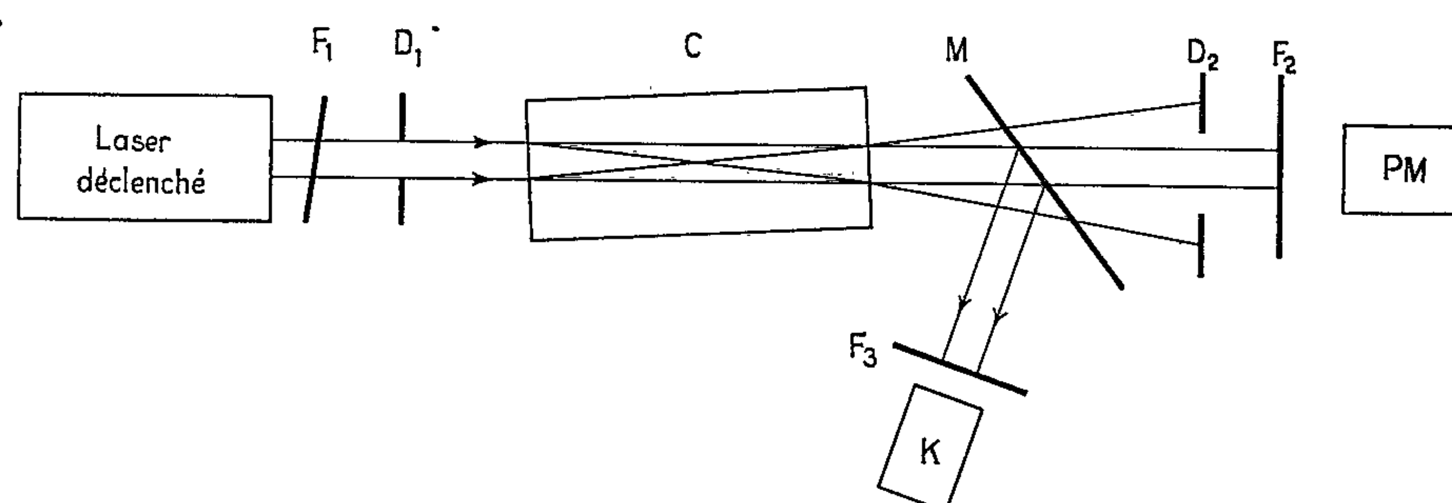


Fig. 1. — Dispositif expérimental.

Le dispositif expérimental (*fig.* 1) comprend une cuve C à faces non parallèles et un filtre incliné F, centré à 6943 Å. Cet ensemble permet de dire que le liquide étudié se trouve à l'extérieur de toute cavité optique de surtention notable.

Le diaphragme D_2 définit un angle solide d'observation $d\Omega$ de l'ordre de 10^{-4} srad à peine supérieur à l'angle solide dans lequel on observe une forte intensité de lumière Raman quand on se trouve juste au-dessus du seuil « d'émission stimulée ».

Des filtres F_2 de transmission connue éliminent ou atténuent la lumière du laser.

Un détecteur K précédé d'un filtre F_3 mesure l'intensité Φ_L du flux de lumière laser. Ce détecteur a été étalonné au moyen d'un calorimètre (1).

Dans une première mesure F_2 a une transmission T_R pour la lumière Raman de fréquence ν_R et ne laisse pas passer la lumière laser, le photomultiplicateur PM a un rendement quantique ρ_R et débite un courant I_R proportionnel à $\Phi_R \rho_R T_R$ où Φ_R est le flux de lumière Raman dans l'angle solide $d\Omega$.

Dans une deuxième mesure F_2 a une transmission T_L pour la lumière laser et ne laisse pas passer la lumière Raman, le photomultiplicateur a un rendement quantique ρ_L et débite un courant I_L proportionnel à $\Phi_L \rho_L T_L$.

Si nous définissons alors une section de diffusion Raman σ par

$$\Phi_R = \Phi_L N l \sigma \, d\Omega,$$

où N est le nombre de molécules de liquide par centimètre cube ; l la longueur de liquide diffusant nous pourrons grâce aux indications du détecteur K obtenir

$$\sigma = \frac{I_R}{I_L} \frac{1}{d\Omega} \frac{\rho_L}{\rho_R} \frac{T_L}{T_R} \frac{1}{Nl}$$

Nous avons choisi un photomultiplicateur à photocathode S_1 dont la sensibilité varie peu dans la bande des fréquences utiles. L'intérêt de cette méthode est de faire intervenir seulement des transmissions optiques en principe faciles à connaître.

Nous donnons ici des valeurs de σ moyennes des valeurs obtenues au cours de plusieurs expériences faites dans des conditions variées sur différents liquides.

TABLEAU I.

Liquide.	Fréquence de vibration moléculaire (cm^{-1}).	σ mesuré (10^{-30} cm^2).	Mc Clung et Wiener [2] (10^{-30} cm^2).	Damen Leite et Porto [3] (10^{-30} cm^2).
Benzène	991	11,4	9,6	12
Toluène	1004	5,6	2,9	-
	1030	4	-	-
Nitrobenzène	1004 et 1108	27	-	-
	1345	25	24	-
Sulfure de carbone	665	38	-	-
Eau	3210	0,32	-	-

Les valeurs mesurées par Mc Clung et Wiener [2] à la même longueur d'onde ($\lambda = 6943$ Å) et la valeur obtenue pour le benzène par Porto [3] avec un laser à gaz (6 328 Å) figurent également dans le tableau II (valeurs obtenues à 90°).

La figure 2 donnée à titre d'exemple montre les résultats d'une expérience particulière sur la raie à 1345 cm^{-1} du nitrobenzène pour différentes valeurs de l'intensité laser. Le laser était déclenché par un verre à transparence variable [10].

Pour chaque liquide, il y a une puissance laser maximale qu'on n'a pas dépassée, c'est le seuil « d'émission stimulée » [4]. Ce phénomène se traduit par une intensité de lumière Raman détectée très grande comparée à l'intensité de la lumière Raman mesurée en diffusion spontanée [5]. Ce seuil dépend de la longueur de liquide utilisée, ici 20 cm.

Ces résultats appellent quelques remarques :

a. Les intensités Raman portées en ordonnées sur la figure 2 peuvent être traduites en nombre de photons par mode, puisqu'on connaît l'angle solide $d\Omega$, la largeur de raie Raman naturelle $\Delta\nu$ et les atténuations T_R et T_L propres à ces expériences.

Le tableau II donne un ordre de grandeur de cette intensité pour différentes raies lorsqu'on est juste en dessous du seuil « d'émission stimulée »

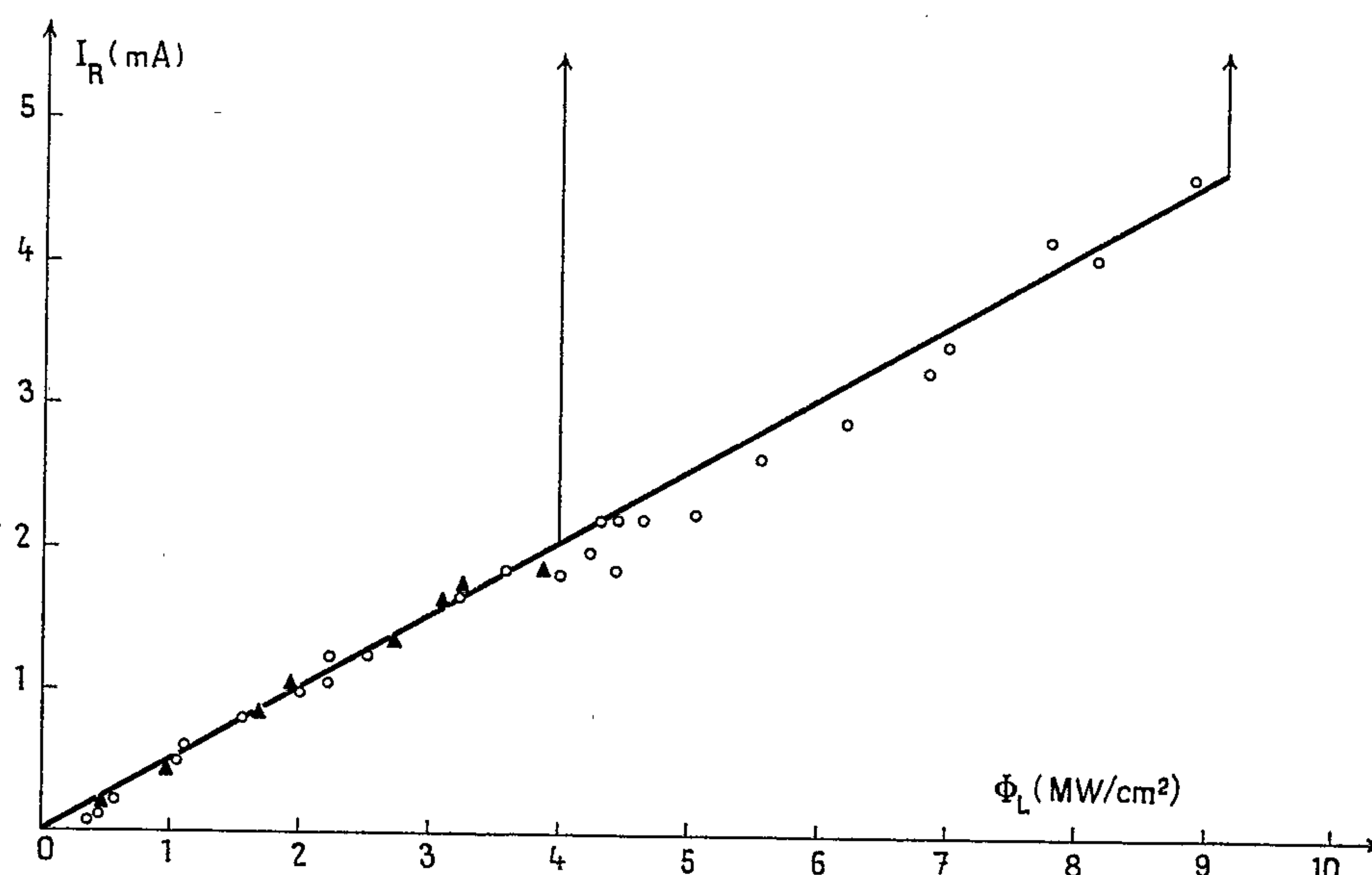


Fig. 2. — Intensité du courant débité par le photomultiplicateur PM en fonction de l'intensité de la lumière laser en mégawatts par centimètre carré pour la raie à 1345 cm⁻¹ du nitrobenzène. Les triangles correspondent à une excitation par un laser déclenché classique. Les cercles correspondent à une excitation par un laser de très faible largeur spectrale $\Delta\nu \leq 0{,}02\ \text{cm}^{-1}$ et dont l'ouverture est pratiquement due à la diffraction.

TABLEAU II.

Liquide (20 cm).	(cm⁻¹).	$\Delta\nu$ (cm⁻¹).	Φ_R au seuil (photons/s).	Photons par mode au seuil.
(*a*) Toluène	1004	2,7	$1{,}8 \cdot 10^{14}$	2,5
(*a*) Nitrobenzène	1345	11	3,1. »	1
(*a*) Benzène	991	3,1	6,8. »	7
(*b*) CS_2	665	3	2,5. »	3,5

Les valeurs de $\Delta\nu$ utilisées ici sont données par :

(*a*) MC CLUNG et WIENER, *J. Opt. Soc. Amer.*, 54, 1964, p. 641.

(*b*) BRANDMÜLLER et MOSER, *Einführung in die Ramanspektroskopie*.

et que la source d'excitation est un laser déclenché multimode d'un type classique (points ▲ de la figure 2).

Lorsque le laser d'excitation a une faible largeur spectrale $\Delta\nu \leq 0{,}02\ \text{cm}^{-1}$ et un faisceau pratiquement limité par la diffraction, le seuil d'apparition de l'effet stimulé est plus élevé. La figure 2 en donne un exemple dans le cas du nitrobenzène.

b. Pour tous les liquides étudiés, l'intensité Raman spontanée est proportionnelle à l'intensité laser, même près du seuil. Dans notre expérience la valeur de $d\Omega$ permet de définir environ 10^3 modes spatiaux différents, on peut imaginer que n d'entre eux seulement ont un gain appréciable dû à un effet stimulé (6). Juste en dessous du seuil observé, la linéarité de la courbe donnée sur la figure 2 implique que l'intensité de lumière Raman stimulée sur ces n modes ne dépasse certainement pas 10 % de l'intensité de lumière Raman spontanée totale détectée dans l'angle solide $d\Omega$. Au contraire au-dessus du seuil quand l'intensité laser a augmenté de 5 % l'intensité Raman est au moins de l'ordre de 10^3 fois l'intensité spontanée.

Même en examinant le cas le plus favorable : $n = 1$, ces résultats sont difficilement compatibles avec l'idée d'un gain par unité de longueur, fonction linéaire de l'intensité laser [(6) à (9)].

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) J. Sevin, *Thèse*, C.N.A.M., 1964.
(2) Mc Clung et Wiener, *J. Opt. Soc. Amer.*, 1964, p. 641.
(3) Damen Leite et Porto, *Phys. Rev. lett.*, 14, 1965, p. 9.
(4) Woodbury et Ng, *Proc. Inst. Radio Engrs*, 50, 1962, p. 2367.
(5) G. Bret, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2 991.
(6) Shen et Bloembergen, *Phys. Rev.*, 137, 1965, p. A 1787.
(7) R. W. Hellwarth, *Phys. Rev.*, 130, 1963, p. 1850.
(8) Garmire Pandarese et Townes, *Phys. Rev. Lett.*, 7, 1963, p. 186.
(9) G. Mayer, *Phys. Stat.sol*; 9, 1965, p. 73.
(10) G. Bret et F. Gires, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3 469.

(*Laboratoire de la C.S.F.,
Corbeville, par Orsay, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTRONIQUE QUANTIQUE. — *Émission stimulée en régime permanent dans le spectre visible du krypton ionisé.* Note (*) de MM. **Roger der Agobian**, **Jean-Louis Otto**, **Roland Cagnard**, **Jacques Barthélémy** et **Rolland Échard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les transitions ioniques ont été tout d'abord observées en régime pulsé dans le mercure ([1]), puis dans les gaz rares ([2]). Gordon, Labuda et Bridges ont obtenu l'émission stimulée de neuf transitions visibles de l'argon ionisé en régime permanent ([3]). Ces transitions occupent un domaine réduit du spectre visible allant de 4 545 à 5 145 Å.

L'utilisation d'une décharge fonctionnant en régime d'arc nous a permis d'observer non seulement les mêmes raies de l'argon mais également 12 transitions du krypton ionisé couvrant la quasi-totalité du spectre visible (tableau I) précédemment observées en régime pulsé ([4]).

Tableau I.

λ_{air}.	Transition.	λ_{air}.	Transition.
4 577,2	$5s'\,{}^2D_{\frac{5}{2}} - 5p'\,{}^2F^0_{\frac{7}{2}}$	4 846,6	$5s\,{}^2P_{\frac{3}{2}} - 5p\,{}^2P^0_{\frac{1}{2}}$
4 619,2	$5s\,{}^2P_{\frac{3}{2}} - 5p\,{}^2D^0_{\frac{3}{2}}$	5 208,3	$5s\,{}^4P_{\frac{3}{2}} - 5p\,{}^4P^0_{\frac{3}{2}}$
4 680,4	$5s\,{}^2P_{\frac{1}{2}} - 5p\,{}^2S^0_{\frac{1}{2}}$	5 308,7	$5s\,{}^4P_{\frac{3}{2}} - 5p\,{}^4P^0_{\frac{5}{2}}$
4 762,4	$5s\,{}^2P_{\frac{1}{2}} - 5p\,{}^2D^0_{\frac{3}{2}}$	5 681,9	$5s\,{}^2P_{\frac{3}{2}} - 5p\,{}^4D^0_{\frac{5}{2}}$
4 765,7	$5s\,{}^4P_{\frac{3}{2}} - 5p\,{}^4D^0_{\frac{5}{2}}$	6 470,9	$5s\,{}^2P_{\frac{3}{2}} - 5p\,{}^4P^0_{\frac{5}{2}}$
4 825,2	$5s\,{}^2P_{\frac{1}{2}} - 5p\,{}^4S^0_{\frac{3}{2}}$	6 764,4	$5s\,{}^2P_{\frac{1}{2}} - 5p\,{}^4P^0_{\frac{1}{2}}$

Le montage expérimental utilise un interféromètre à miroirs sphériques; la partie utile de la décharge est un tube capillaire de 3 mm de diamètre et de 30 cm de longueur refroidi par eau; l'anode en cuivre est également pourvue d'une circulation d'eau. On utilise une cathode à oxydes qui fournit en régime permanent un courant de 20 A. Des pointes atteignant 25 A pendant peu de temps sont possibles. Quand cet oscillateur fonctionne avec une décharge dans l'argon à 0,3 torr, la puissance maximale disponible atteint 200 mW dont la plus grande partie est concentrée dans la raie à 4 880 Å; la consommation totale de puissance est alors de 3 kW. Pour cette transition le seuil d'oscillation est à 6,5 A avec des miroirs à réflectivité maximale. L'expérience montre que les transitions du krypton oscillent à des pressions comparables à celles de l'argon ($0,2 \leqq p \leqq 0,6$ torr) mais ont un seuil relativement plus élevé.

Avec les miroirs dont nous disposons (tableau II) les seuils d'oscillations sont compris entre 13 et 18 A. Les raies les plus intenses sont : 5 682, 4 825,

6471 et 5208 Å. La puissance maximale disponible pour chacune de ces raies est comprise entre 25 et 100 mW à 25 A. La puissance nécessaire est alors de 2,5 kW, ce qui donne un rendement un peu moins bon qu'avec

TABLEAU II.

Miroirs.	λ_0.	λ_1	λ_2
1	4 600	4 100	5 250
2	4 900	4 500	5 600
3	5 900	5 100	6 300
4	6 300	5 800	7 800

λ_0 : longueur d'onde de réflectivité maximale du miroir.
λ_1 à λ_2 : intervalle spectral de transmission inférieure ou égale à 2 %.

l'argon dû essentiellement au seuil de courant plus élevé des transitions du krypton. La figure 1 représente les variations de l'intensité de la raie à 5682 Å avec le courant. Sur cette courbe relevée avec les miroirs centrés

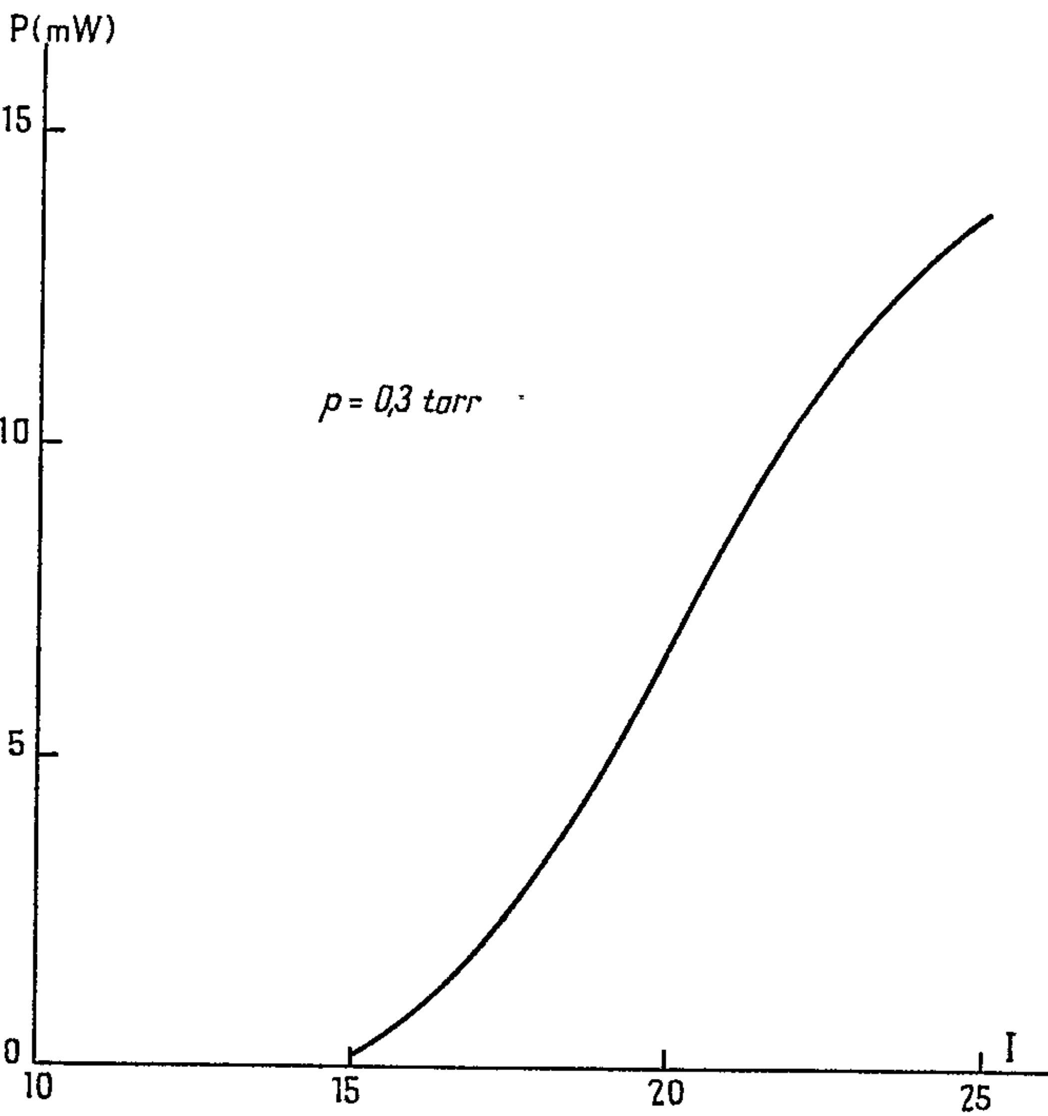


Fig. 1. — Intensité de la raie 5682 Å avec le courant.

à 5900 Å, on remarquera que la puissance croît très rapidement au début pour tendre vers un début de saturation pour le courant maximal. Nous avons observé une courbe assez analogue pour la raie à 4880 Å de l'argon à ceci près que le seuil étant nettement plus bas la saturation est déjà très sensible à 20 A.

La figure 2 représente les variations de la puissance de sortie avec la pression pour la même raie jaune. On y remarquera que l'intensité ne varie pas de façon sensible avec la pression dans l'intervalle qui va de 0,2 à 0,4 torr.

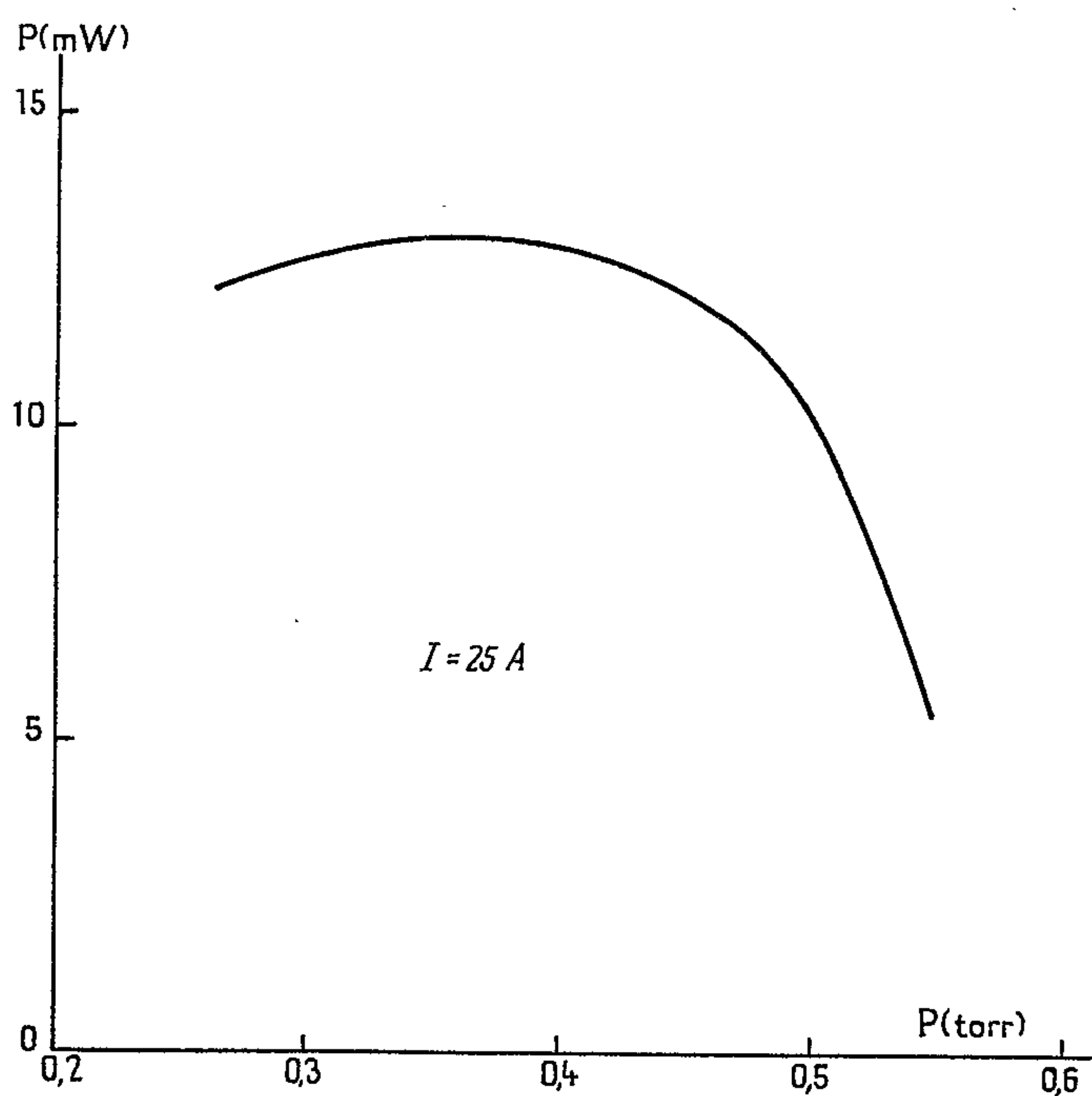


Fig. 2. — Intensité de la raie 5 682 Å avec la pression.

(*) Séance du 31 mai 1965.

(1) W. E. Bell, *Appl. Phys. Lett.*, 4, 1964, p. 34.

(2) W. B. Bridges, *Appl. Phys. Lett.*, 4, 1964, p. 128; W. R. Bennett Jr, J. W. Knutson Jr, G. N. Mercer et D. L. Detch, *Appl. Phys. Lett.*, 4, 1964, p. 180; G. Convert, M. Armand et P. Martinot-Lagarde, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3259 et 4467.

(3) E. I. Gordon, E. F. Labuda et W. B. Bridges, *Appl. Phys. Lett.*, 4, 1964, p. 178.

(4) W. B. Bridges et A. N. Chester, *J. Appl. Phys.* (sous presse).

(*Laboratoire Central de Télécommunications,*
46, avenue de Breteuil, Paris, 7e.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *État de charge des défauts produits par irradiation de rayons γ du* ^{60}Co *dans la région de charge d'espace d'une jonction semi-conductrice au silicium.* Note (*) de M. **Jean Messier**, transmise par M. Francis Perrin.

Étude de l'état de charge des défauts produits par les rayons γ du ^{60}Co dans la zone de charge d'espace d'une jonction NPP$^+$ de silicium. On observe la formation de défauts chargés négativement. Ces défauts sont les mêmes que ceux responsables du niveau d'énergie bien connu situé à 270 meV au-dessus de la bande de valence. L'état de charge négatif est dû à la présence d'un électron supplémentaire sur un niveau d'énergie situé au milieu de la bande interdite.

On a irradié des jonctions semi-conductrices de silicium et l'on a étudié l'état de charge des défauts produits dans la région de charge d'espace des jonctions. Cette étude a été effectuée avec des jonctions réalisées avec du silicium purifié par zone flottante contenant peu d'oxygène (concentration inférieure à 10^{16} at./cm^3) et peu d'impuretés chimiques autre que les impuretés acceptrices (bore) présentes à une concentration comprise entre 1 et 2.10^{12} at./cm^3.

Dispositif expérimental. — Les jonctions sont constituées par des plaquettes de silicium de type P sur les deux faces desquelles on a réalisé deux couches diffusées de phosphore et de bore (3 et 10 μ d'épaisseur respectivement) de manière à obtenir une structure N$^+$PP$^+$.

L'épaisseur des plaquettes est de 2 mm, leur surface de 30 mm^2.

La densité des centres ionisés dans la région de charge d'espace a été déterminée en mesurant la capacité de la diode en fonction de la tension inverse appliquée à celle-ci.

On a utilisé la formule, valable dans le cas d'une jonction abrupte

$$\rho = \frac{2V}{e\varepsilon}\left(\frac{C}{S}\right)^2,$$

avec : densité de la charge d'espace exprimée en nombre de charge électronique par unité de volume; ε, constante diélectrique du silicium; V, différence de potentiel dans la région de charge d'espace; e, charge de l'électron.

Expérimentalement on constate que la valeur de ρ ainsi déterminée n'est pas indépendante de la valeur de la tension inverse appliquée à la diode et croît avec celle-ci pour des tensions inverses inférieures à 800 V environ. Ceci est dû à la présence en série avec la jonction PN d'une jonction PP$^+$ dont l'effet pour une faible tension inverse appliquée est notable, quand le matériau P a une résistivité élevée. C'est pourquoi nous avons utilisé des tensions de mesure comprises entre 800 et 2 000 V.

Les erreurs commises sur la valeur absolue de ρ sont estimées à $\pm$ 10 %.

Les irradiations sont effectuées dans une source de 10 000 Ci de ^{60}Co fournissant en son centre un flux homogène de 1 100 000 R. h.

Les jonctions ne sont pas polarisées pendant l'irradiation.

Résultats expérimentaux. — On observe après une irradiation de rayons γ l'existence, dans la région de charge d'espace, de centres chargés négativement.

On a représenté sur la figure 1 le nombre de centres introduits en fonction de la dose de photons reçus, pour des irradiations effectuées à $T = 290°K$ et à $T = 77°K$.

Les mesures de capacité ont été effectuées dans les deux cas à $T = 288°K$.

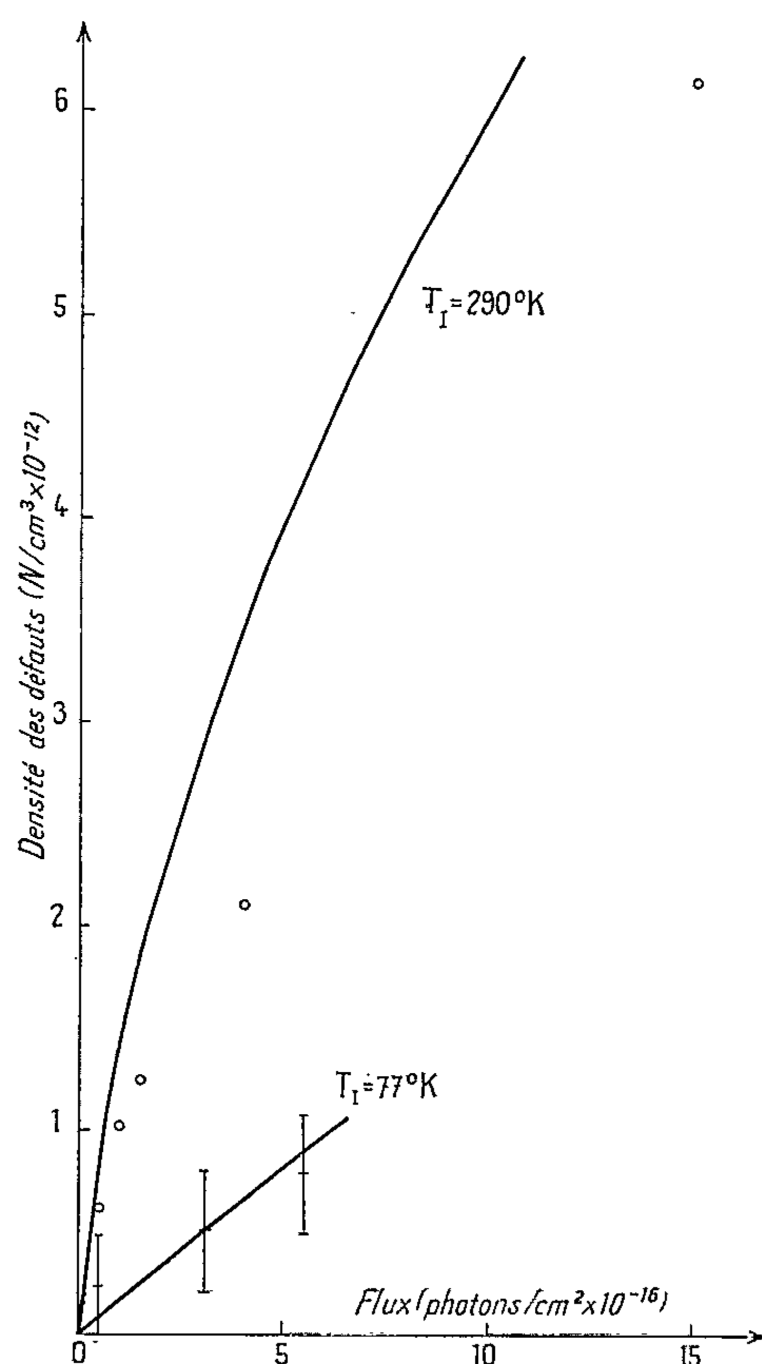


Fig. 1. — Nombre de centres chargés négativement introduits dans la zone de charge d'espace d'une jonction en fonction du flux γ, pour différentes températures d'irradiation (o $T_i = 290°K$, I $T_i = 77°K$), comparé à celui des centres D (courbes continues).

Discussion des résultats. — Sur la figure 2, on a représenté en fonction de la position du niveau de Fermi, l'état de charge des différents défauts introduisant des niveaux profonds dans la bande interdite du silicium [(1), (2)], dans le tableau I on a résumé les résultats connus concernant le taux d'introduction de ces défauts [(3), (4), (5)] et sa variation avec la température d'irradiation (6), dans des échantillons de haute résistivité, purifiés par zone flottante.

Sur la figure 1, on a représenté le nombre de centres D introduits dans des échantillons de silicium de même origine que ceux utilisés pour la réalisation des diodes. (Ce nombre a été déterminé, par mesure d'effet

TABLEAU I.

Type du défaut.	Taux d'introduction pour une température d'irradiation de T = 300°K. (défaut.cm^{-1}.photon^{-1}).	Variation du taux d'introduction avec la température d'irradiation (T_i).
Association lacune-oxygène..........	$\eta = 10^{-3}$	Aucune variation pour T_i compris entre 77° et 300°K
Association lacune-phosphore........	Dépend fortement de la concentration en phosphore (comparée à la concentration en oxygène)	Aucune variation pour T_i compris entre 77 et 300°K
Centre D (nature inconnue).........	$\eta_{(300°K)} = 1,7.10^{-4}$	Forte variation avec la température d'irradiation $\eta_{(200°K)}.5,8.10^{-5}$ $\eta_{(77°K)}.1,8.10^{-5}$

Hall et de résistivité, d'après le nombre de niveaux d'énergie introduits à 270 meV au-dessus de la bande de valence.)

On constate qu'il y a une correspondance remarquable entre le nombre de centres négatifs introduits dans la région de charge d'espace d'une diode et le nombre de centres D.

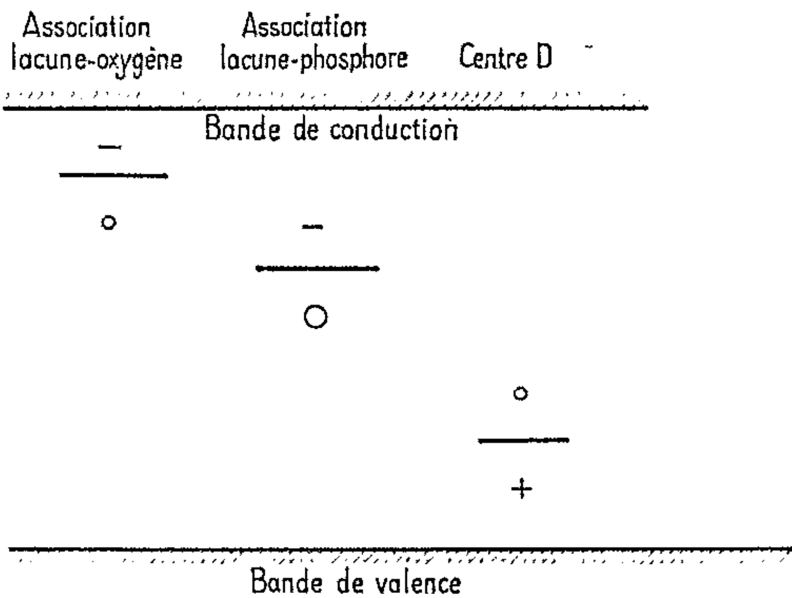


Fig. 2. — État de charge des différents défauts introduisant des niveaux profonds dans la bande interdite.

Interprétation des résultats. — Dans la région de charge d'espace d'une diode le taux d'occupation d'un niveau simple caractérisé par sa position en énergie E_D, sa probabilité de capture d'un électron (C_n) ou d'un trou (C_p) est donné par

$$f = \left[1 + \frac{C_n N_c}{C_p N_v} \exp 2\left(\frac{E_D - E_M}{kT}\right)\right]^{-1}, \qquad \text{avec P densité}$$

où E_M est la position en énergie du milieu de la bande interdite.

Si le niveau du défaut est situé près de la bande de valence (ou de la bande de conduction) le terme exponentiel sera très supérieur à $C_n N_c/C_p N_v$ et vaudra 1 (ou 0). A la température de mesure ($T = 288°K$, $K_t = 25$ meV)

le centre D sera occupé par un électron et neutre électriquement (*fig.* 2), le centre lacune-oxygène sera vide et neutre électriquement.

L'existence, dans la région de charge d'espace, de centres négatifs introduits au même rythme que les centres D nous conduit à penser que ceux-ci peuvent accepter un électron supplémentaire et acquérir un état de charge négatif.

Comme les mesures de résistivité ou d'effet Hall n'indiquent l'existence d'aucun autre niveau entre 270 et 450 meV, ce niveau supplémentaire est situé à plus de 450 meV au-dessus de la bande de valence. Comme, par ailleurs, l'équation (1) impose qu'il soit situé dans la moitié inférieure de la bande interdite ou tout au plus à quelques fois kT au-dessus du milieu de cette bande on peut situer sa position entre 450 et 600 meV au-dessus de la bande de valence.

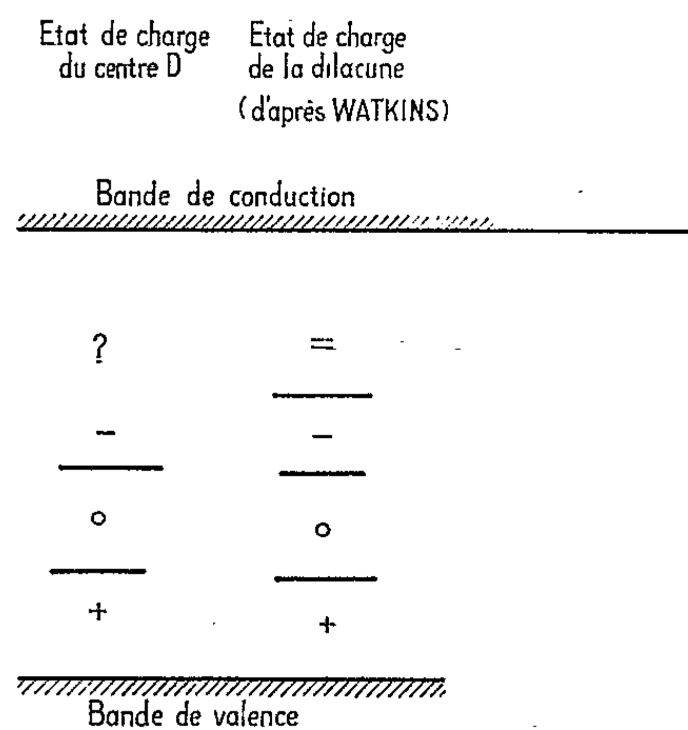


Fig. 3. — Comparaison de l'état de charge du centre D en fonction de la position du niveau de Fermi dans le cristal avec celui de la dilacune déduit par Corbett, Watkins, d'observations faites par résonance électronique.

Sur la figure 3, on compare l'état de charge du centre D en fonction de la position du niveau de Fermi dans le cristal avec celui de la dilacune déduit par Corbett, Watkins ([1]), d'observations faites par résonance électronique. Le bon accord existant entre les deux schémas de niveaux en ce qui concerne les deux niveaux d'énergie inférieure permet d'avancer l'hypothèse que le centre D est dû à une dilacune.

(*) Séance du 5 avril 1965.

([1]) G. D. Watkins, Rapport n° 64-RL-3655 E, General Electric.
([2]) G. K. Wertheim, *Phys. Rev.*, 110, n° 6, 1958, p. 1272.
([3]) E. Sonder et L. C. Templeton, *J. Appl. Phys.*, 34, n° 11, 1963, p. 3295.
([4]) N. A. Vitovskii, T. V. Mashovets et S. M. Ryvkin, *F. T. T.*, 4, n° 10, 1962, p. 2845; *Sov. Phys. Sol. State*, 4, n° 10, 1963, p. 2085.
([5]) H. Djerassi, J. Merlo-Flores et J. Messier Jr, *Phys. Chem. Solid*, 1965.
([6]) J. Messier et J. Merlo-Flores, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1074.

(Centre d'Études nucléaires de Saclay, Service d'Électronique Physique.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Contribution à l'étude de quelques propriétés électriques des couches minces de sulfure de cadmium déposées sous vide.* Note (*) de M. **Nguyen Duy Thuoc**, transmise par M. Louis Néel.

On étudie, par des mesures de tension de Hall et de conductibilité, la variation de la mobilité μ des électrons en fonction de la température. On trouve une loi de variation de la forme $\mu = AT^{\alpha}$.

Les propriétés électriques des couches minces de CdS déposées sous vide dépendent énormément de la température du support sur lequel la couche est déposée [(1), (2)]. Nous étudierons ici les couches déposées sur un support de pyrex maintenu pendant l'évaporation à la température de 170°C, la pression de l'enceinte étant de l'ordre de 6.10^{-6} mm de mercure. L'épaisseur de la couche est contrôlée pendant l'évaporation en mesurant sa résistance, et elle est déterminée à la fin de l'évaporation par pesée à l'aide d'une microbalance.

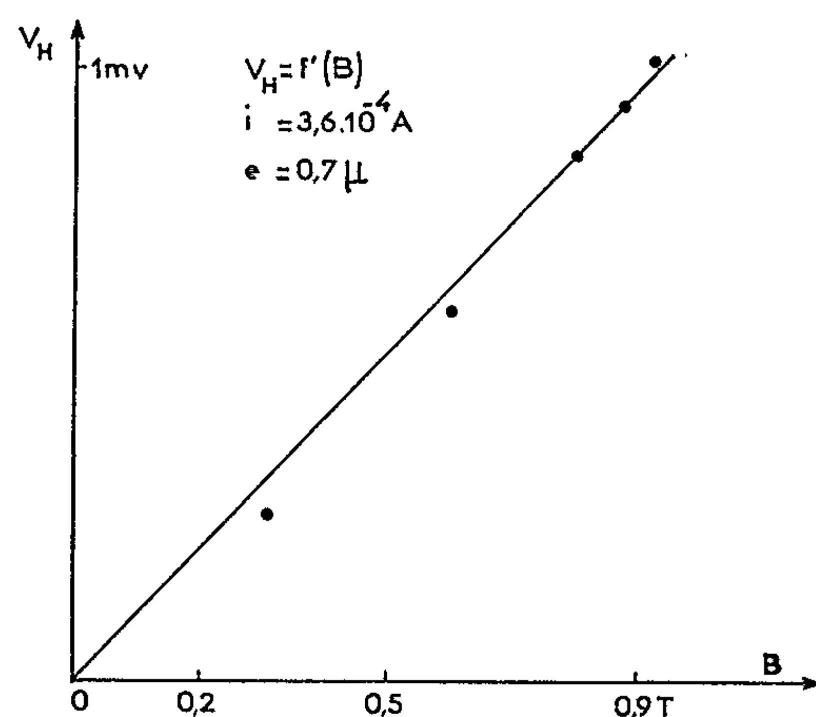


Fig. 1.

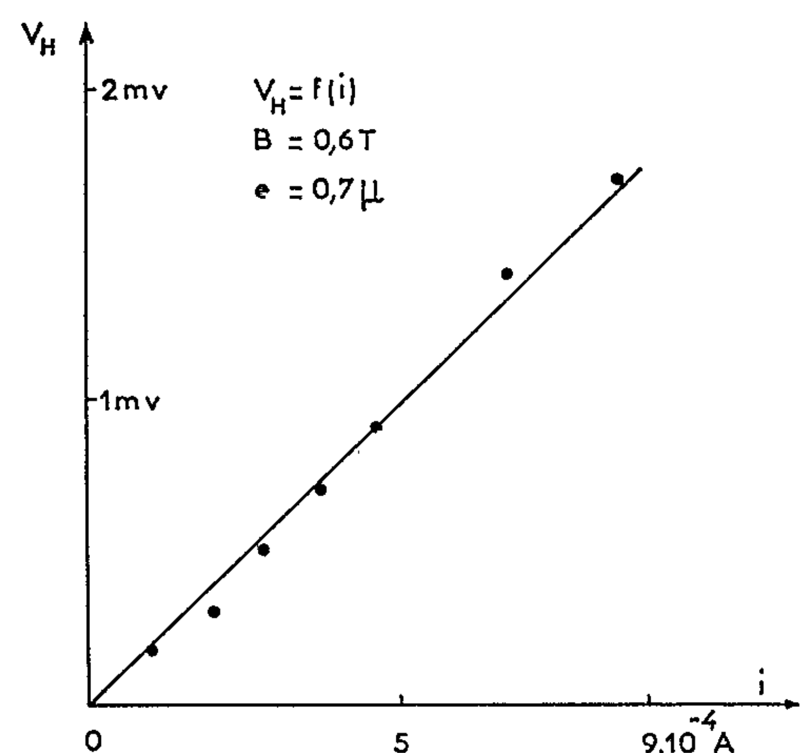


Fig. 2.

La mesure de la tension de Hall et de la conductibilité nous fournissent des renseignements sur la nature des porteurs de charge, leur mobilité et leur concentration. La tension de Hall V_H est donnée par la formule

$$V_H = R\frac{I.B}{d}, \qquad (1)$$

I, l'intensité traversant la couche exprimée en ampères;
B, l'induction en Tesla;
d, l'épaisseur de la couche en mètres;
R, constante de Hall en mètres cubes par coulomb.

Les courbes 1 et 2 montrent que la formule (1) est bien vérifiée : la tension de Hall mesurée est proportionnelle à l'induction magnétique et à l'intensité.

Le signe de la tension de Hall ainsi mesurée montre que les couches sont de nature *n*. Pour avoir de plus amples informations sur le mécanisme de la conduction, nous nous sommes proposé d'étudier les variations de

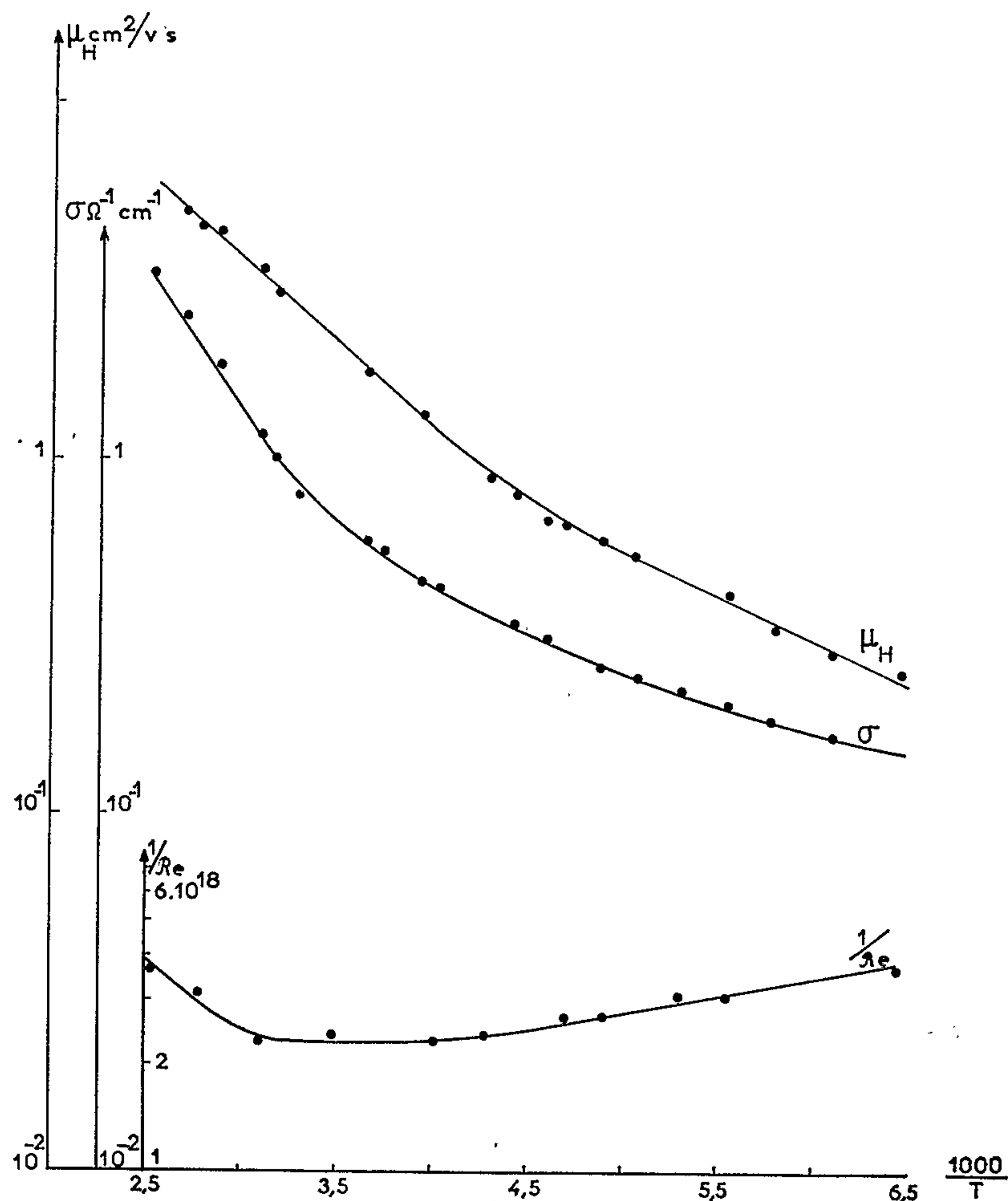


Fig. 3.

la tension de Hall et de la mobilité avec la température; nous n'avons pas dépassé 400°K du côté des hautes températures pour éviter la fusion des électrodes de mesure qui sont en indium évaporé.

Nous rappelons ici la formule donnant la mobilité de Hall μ_H :

$$\text{(2)} \qquad \operatorname{tg}\theta = \frac{E_H}{E_D} = \mu_H . B,$$

E_H est le champ de Hall;

E_D est le champ électrique longitudinal;

μ_H croît avec la température suivant la formule

$$\text{(3)} \qquad \mu_H = AT^{\alpha} \qquad (\alpha \text{ positif}).$$

L'augmentation de μ_H avec la température nous fait penser qu'il s'agit d'une conduction due à une impureté donneuse. Nous avons tracé les courbes μ_H, σ, $1/R.e$ en fonction de la température.

La courbe 4 nous permet de déterminer le coefficient α de la formule (3). Nous avons trouvé $\alpha = 3,3$; ainsi $\mu_H = AT^{3,3}$, alors que la théorie prévoit [3] la valeur 1,5 pour α.

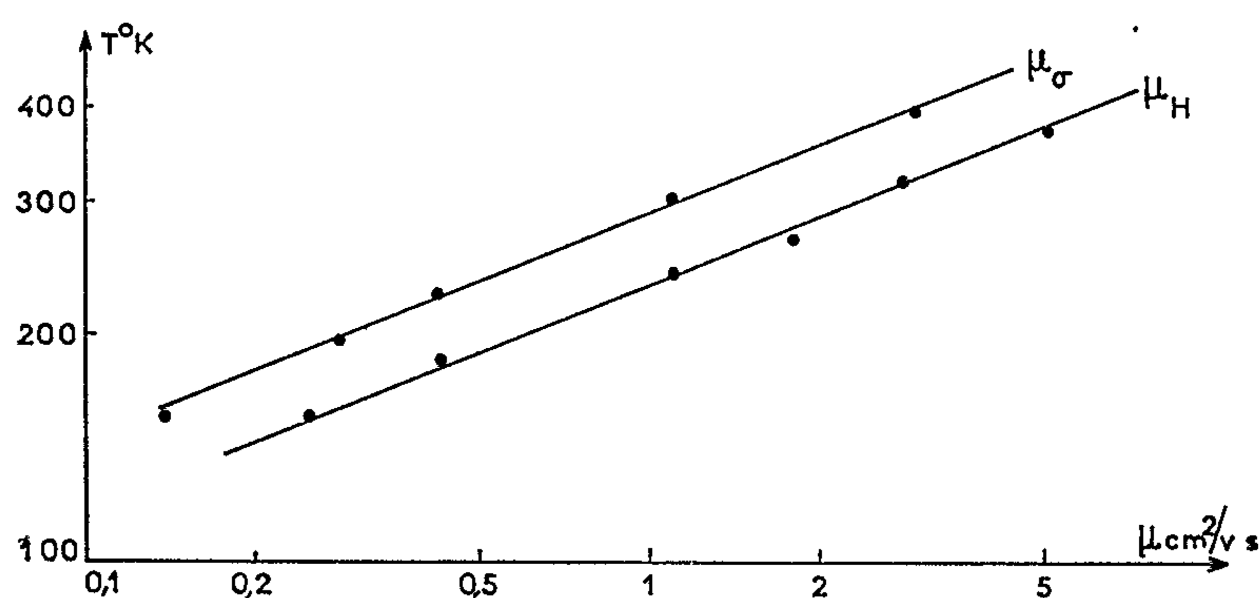


Fig. 4.

Revenons à la formule (1), la constante de Hall R peut être exprimée par la formule [4]

$$R = -\frac{3\pi^{\frac{1}{2}}}{4}\,\frac{1}{ne}\,\frac{\Gamma\left(2p+\frac{5}{2}\right)}{\Gamma^2\left(p+\frac{5}{2}\right)}, \tag{4}$$

p est un paramètre caractérisant la nature de la conduction. Pour une conduction par impureté, $p = 3/2$, alors

$$R = -\frac{315}{512}\,\frac{\pi}{ne} \# -\frac{1,933}{ne},$$

ce qui entraîne le rapport théorique $\mu_H/\mu_\sigma = 1,933$ μ_σ est la mobilité de conductibilité.

Sur la figure 4, $\mu_\sigma(T)$ et $\mu_H(T)$ sont bien parallèles et le rapport μ_H/μ_σ a été trouvé égal à 2, valeur assez voisine de celle donnée par la théorie.

Nous voyons se confirmer l'hypothèse d'une conduction par impureté, impureté due probablement à la non-stœchiométrie de la couche; en outre la nature n de la couche laisse supposer un excès de cadmium.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) R. S. MULLER et B. G. WATKINS, *Proc. I. E. E. E.*, 52, n° 4, 1964, p. 425.
(2) RAMZY G. MANKARIOUS, *Solid State Electronics*, 7, 1964, p. 702-704.
(3) J. P. SUCHET, *Ann. Phys.*, 8, 1963, p. 286.
(4) E. H. PUTLEY, *Hall Effect and Related Phenomena*, Butterworths, London, 1960.

(*Laboratoire d'Électronique de l'École Nationale Supérieure d'Électricité et de Mécanique de Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE. — *Étude par résonance électronique des interactions d'échange entre les centres donneurs dans le silicium.* Note (*) de M. **Claude Robert**, présentée par M. Francis Perrin.

La résonance électronique des centres de phosphore dans le silicium lorsque la polarisation électronique est importante permet d'étudier les interactions d'échange entre les centres. Nous avons montré que cette interaction est antiferromagnétique dans un très large domaine.

Nous avons étudié la résonance des impuretés de phosphore dans le silicium à 1,25°K et 25 000 gauss correspondant à une fréquence de Larmor de 70 GHz. La polarisation pour des spins électroniques $S = 1/2$ est alors de 87 %. Pratiquement, seul le niveau fondamental est peuplé, ce qui nous a permis d'observer et d'interpréter la modification des raies de résonance.

Rappelons qu'une impureté de phosphore dans le silicium se comporte comme un spin électronique $S = 1/2$ couplé au spin $I = 1/2$ du noyau par une interaction scalaire $A\vec{I}.\vec{S}$ (1). Lorsque deux impuretés de spins $\vec{S}_1$ et $\vec{S}_2$ sont suffisamment proches, les fonctions d'onde électroniques se recouvrent et il apparaît une interaction d'échange $J_{12}\vec{S}_1.\vec{S}_2$ (2). L'hamiltonien (3) décrivant la fonction d'onde de deux impuretés est donc

$$\mathcal{H} = \omega_e (S_{1z} + S_{2z}) + \omega_n (I_{1z} + I_{2z}) + A\left(\vec{I}_1.\vec{S}_1 + \vec{I}_2.\vec{S}_2\right) J + \vec{S}_1.\vec{S}_2.$$

Les énergies sont exprimées en unités de fréquence et $\omega_e = -\gamma_e H$, $\omega_n = -\gamma_n H$ sont les fréquences de Larmor électroniques et nucléaires.

Remarquons que l'hamiltonien conserve la composante suivant Oz (direction du champ magnétique) du moment angulaire total $\vec{F}$ et la parité P par rapport à l'échange des indices 1 et 2.

Nous nous intéresserons, dans les deux premières parties, au cas où l'intégrale d'échange J est grande par rapport à l'interaction hyperfine A considérée comme une perturbation. Dans cette approximation $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$ et $\vec{I} = \vec{I}_1 + \vec{I}_2$ commutent avec l'hamiltonien et l'on peut classer les niveaux à partir des deux états électroniques $S = 1$ et $S = 0$ et les deux états nucléaires $I = 1$ et $I = 0$. Le schéma des niveaux calculés au premier ordre en A est dessiné sur la figure 1, les états triplets et singulets électroniques sont appelés T et S et les états nucléaires *t* et *s*, l'indice 1, 0 ou —1 désignant la valeur de la projection sur Oz du moment angulaire. Nous avons supposé, pour simplifier le schéma, $\omega_n = 0$, ce qui ne modifie en rien les transitions électroniques qui seules nous intéressent. Les niveaux sont

représentés en supposant que l'intégrale d'échange J est positive. Le signe de J a été déterminé expérimentalement pour la première fois par D. Jérome et J. M. Winter (4) pour les valeurs de J de l'ordre de 10^4 MHz.

Les échantillons utilisés avaient des concentrations de 10^{16} et 3.10^{16} phosphores par centimètre cube. La figure 2 montre une courbe de résonance observée et nous allons en déduire un certain nombre de résultats.

1. *Étude de la raie centrale.* — La raie centrale correspond aux transitions entre les niveaux $T_{\pm 1}$ et T_0 pour lesquels $I_z = 0$. L'interaction hyperfine n'affecte pas les niveaux $|T_0 t_0\rangle$ et $|T_0 s\rangle$ au premier ordre, mais les couple au second ordre avec les niveaux $|Ss\rangle$ et $|St_0\rangle$. La dégénérescence n'est pas levée, mais les deux couples de niveaux s'écartent de $A^2/4J$, ce qui élève les niveaux $|T_0 t_0\rangle$ et $|T_0 s\rangle$ si J est positif.

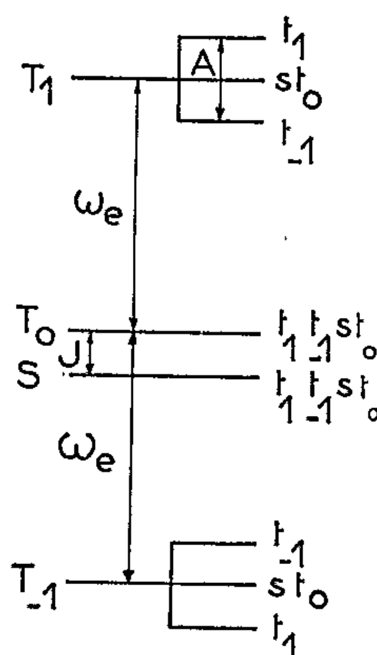


Fig. 1. — Schéma des niveaux de deux spins électroniques de phosphore couplés par une interaction d'échange.

Par suite du grand facteur de Boltzmann, on observe seulement la transition avec le niveau T_{-1}, la raie centrale se trouve donc être asymétrique et déplacée vers les hautes fréquences (bas champ).

Cet effet est visible sur la figure 2 où l'on a représenté en pointillés la courbe obtenue par retournement de l'enregistrement. J reste donc positif pour des valeurs de l'ordre de la structure hyperfine A.

2. *Inégalité de l'intensité des deux raies de structure hyperfine.* — Sur la figure 2 on constate que la raie de structure hyperfine du côté des champs élevés est plus intense que l'autre. Cet effet ne dépend pas du sens dans lequel on fait varier le champ pendant l'observation. La raie la plus intense correspond à la transition $|T_{-1} t_{-1}\rangle \Leftrightarrow |T_0 t_{-1}\rangle$ et la moins intense à $|T_{-1} t_1\rangle \Leftrightarrow |T_0 t_1\rangle$ (rappelons que les niveaux T_1 ne sont pratiquement pas peuplés).

Le niveau $|T_{-1} t_{-1}\rangle$ n'est couplé par la structure hyperfine à aucun autre niveau alors que $|T_{-1}, t_1\rangle$ est couplé en particulier à $|Ss\rangle$, ce qui a pour effet de diminuer la probabilité de la transition $|T_{-1} t_1\rangle \Leftrightarrow |T_0 t_1\rangle$ lorsque J est de l'ordre de ω_e.

Ceci explique l'inégalité des deux raies et confirme que J est positif pour J de l'ordre de ω_e.

3. *Influence des faibles couplages sur la forme des raies.* — Lorsque l'intégrale d'échange J est inférieure à la structure hyperfine A, la théorie précédente n'est plus valable. On peut, en simplifiant, considérer qu'un spin $\vec{S}$ donné est dans le champ local créé par les spins voisins $\vec{S}_i$; exprimée en gauss, la valeur de ce champ local est $\sum_i J_i \vec{S}_i/(-\gamma_e)$.

Dans notre cas, où la polarisation $\langle S_z \rangle / S$ est grande et négative, les spins $\vec{S}_i$ sont alignés et créent donc un champ statique non nul à l'emplacement du spin $\vec{S}$.

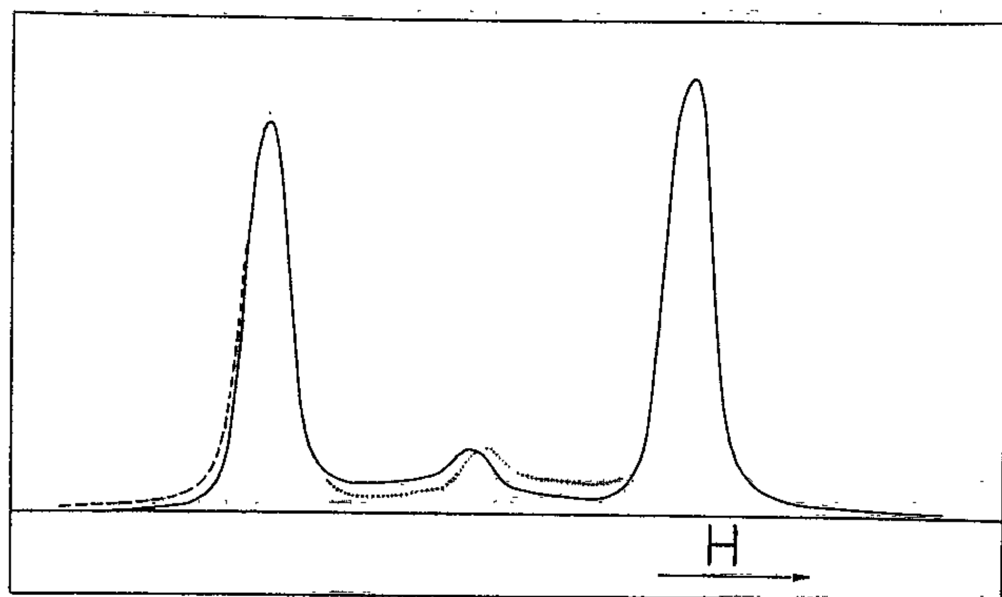


Fig. 2. — Courbe de résonance observée à 25 kgauss et 70 GHz dans un échantillon contenant 3.10^{16} phosphores par centimètre cube.

Si J est positif, ce champ est orienté en sens inverse du champ extérieur. Les raies doivent donc présenter une dissymétrie telle que la partie la plus intense se trouve du côté des champs élevés.

Sur la figure 2, la courbe en tiretés est une courbe de résonance observée en sens inverse ce qui met en évidence la dissymétrie.

Conclusion. — L'observation de la résonance des impuretés dans le silicium à 70 GHz nous a permis de montrer que l'interaction d'échange J reste positive dans un large domaine de valeurs de J.

(*) Séance du 31 mai 1965.

(1) G. Feher, R. C. Fletcher et E. A. Gere, *Phys. Rev.*, 100, 1955, p. 1784.
(2) C. P. Slichter, *Phys. Rev.*, 99, 1955, p. 479.
(3) A. Abragam, Cours professé au Collège de France, 1961-1962.
(4) D. Jerome et J. M. Winter, *Phys. Rev.*, 154, 1964, p. A 1001.

(*Centre d'Études nucléaires de Saclay,*
B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Surfusion de l'étain. Influence de l'histoire thermique du métal.* Note (*) de MM. **Émile Rinck** et **Jean-Claude Delabrouille**, présentée par M. Georges Chaudron.

De grandes séries de mesures de la surfusion de l'étain répétées dans des conditions identiques ont mis en évidence l'influence de l'histoire thermique de l'échantillon métallique sur sa tendance à surfondre. Des tests statistiques effectués sur les populations de valeurs obtenues montrent que les variations chronologiques de la surfusion ne sont pas complètement aléatoires mais présentent certaines discontinuités significatives.

Les valeurs de la surfusion d'un même échantillon métallique, issues d'expériences d'analyse thermique identiques, présentent une grande dispersion et varient couramment du simple au double. Cette dispersion est gênante lorsqu'on veut connaître comment la surfusion dépend d'un facteur physique donné. L'importance des écarts à la moyenne interdit de considérer ceux-ci comme des erreurs et justifie une étude systématique de la dispersion des valeurs.

L'étain de haute pureté obtenu par fusion de zone, dont la surfusion varie entre 35 et 70°C, convient très bien pour cette étude. Cet étain se prépare en nacelle de pyrex, matériau préférable au graphite pour éviter la pollution du métal par des impuretés provenant des parois ([1]). Les échantillons, d'un poids de 4 à 6 g, sont coulés sous vide dans une ampoule de pyrex de 2 cm^3, à travers un capillaire qui retient les traces d'oxyde et l'ampoule est définitivement scellée sous vide. Ces conditions semblent les meilleures pour modifier aussi peu que possible la haute pureté du métal initial.

Le dispositif automatique d'enregistrement des températures et de programmation thermique est décrit par ailleurs ([2]). Le cycle thermique, d'une durée de 25 mn, est le suivant : fusion de l'échantillon à 232°C; surchauffe de 25°C sans maintien; refroidissement à une vitesse de 8°C/mn jusqu'à rupture de la surfusion; remontée de la température au voisinage de 232°C par suite du dégagement de la chaleur de cristallisation; refroidissement jusqu'à 150°C à l'état solide; chauffage jusqu'au point de fusion. L'ensemble des opérations s'effectue automatiquement et peut fonctionner sans intervention pendant de longues périodes.

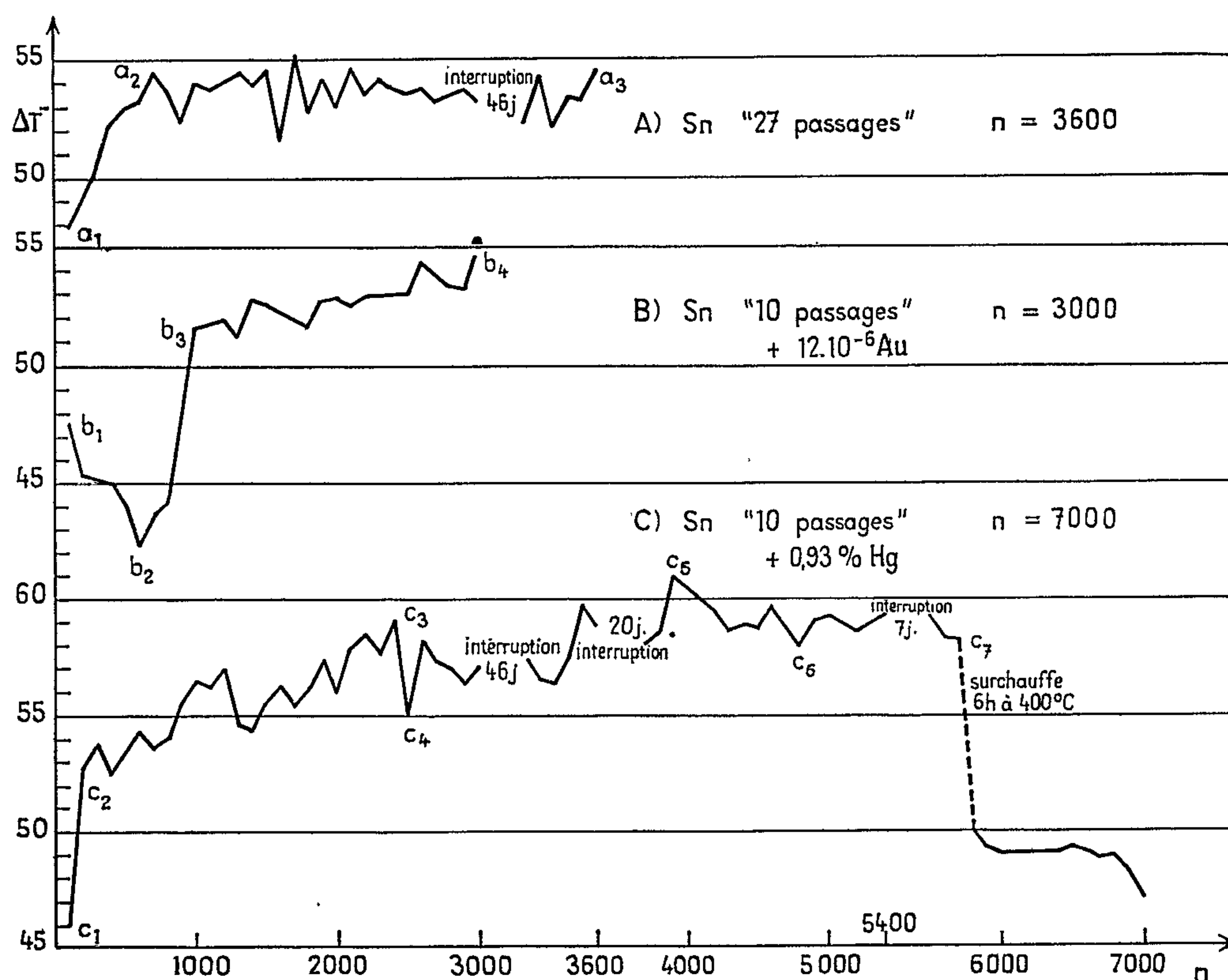
Nous avons étudié trois échantillons :

A. 4,1 g d'étain purifié par 27 passages de zone fondue. Sa teneur globale en impuretés est inférieure à 10^{-6}. Le nombre de valeurs de la surfusion enregistrées s'élève à 3 600.

B. 5,6 g d'étain purifié par 10 passages de zone fondue (teneur en impuretés voisine de 10^{-6}) et artificiellement souillé par 12.10^{-6} parties en poids d'or par deux dilutions successives d'une feuille d'or. Nombre de valeurs de la surfusion : 3 000.

C. 5,1 g d'étain purifié par 10 passages de zone fondue et allié à 0,93 % en poids de mercure. L'abaissement du point de fusion est 1,5°C. Il en est tenu compte dans les relevés des enregistrements. Nombre de valeurs de la surfusion : 7 000.

Résultats. — Nous avons groupé par centaines les valeurs de la surfusion relevées sur l'enregistrement continu et calculé la moyenne de chaque centaine. La figure représente la variation chronologique de cette moyenne pour les trois échantillons. On a indiqué certaines interruptions des séries de mesures, pendant lesquelles l'échantillon est resté cristallisé à la température ordinaire.



L'examen des courbes montre la tendance générale à l'augmentation de la surfusion au cours du temps, phénomène maintes fois signalé dans la littérature. On constate en outre que chaque courbe comporte deux parties : dans la première (a_1a_2, $b_1b_2b_3$, c_1c_2), la surfusion varie beaucoup; dans la seconde (a_2a_3, b_3b_4, c_2c_7), la surfusion tend à se stabiliser plus ou moins rapidement. Un accident thermique (surchauffe à 400°C pendant 6 h) a interrompu la suite continue et régulière de l'essai en c_7 et l'on constate, après reprise du cycle normal, une diminution considérable de la surfusion moyenne de 58,5 à 50°C. La suite de la courbe ne peut donc pas être valablement comparée à la partie c_1c_7 selon le point de vue adopté dans cette

étude. Une surchauffe analogue, survenue au cours d'une autre série de mesures avec de l'étain de 10 passages légèrement oxydé, contenu dans un creuset de graphite de pureté nucléaire, a provoqué une diminution de la surfusion moyenne de 12°C. Il est remarquable qu'une surchauffe prolongée diminue la surfusion. On s'attendrait au phénomène inverse dans l'hypothèse d'une germination hétérogène.

Les mesures de températures se font à 0,5°C près. D'autre part, la variance des valeurs individuelles de la surfusion, calculée pour chaque centaine, fluctue entre 25 et 35 pour l'échantillon A (soit un écart-type de 5 et 6°C), et entre 10 et 20 pour les échantillons B et C (soit un écart-type de 3 et 4,5°C). La variance aléatoire de la moyenne de 100 valeurs est 100 fois plus faible, soit au maximum 0,35 et 0,20. Si l'on considère les moyennes comme des variables aléatoires indépendantes (on n'a *a priori* aucune raison de penser qu'elles ne le sont pas), la variance de la différence de deux moyennes est égale à la somme de leurs variances, c'est-à-dire 0,7 pour l'échantillon A et 0,4 pour les échantillons B et C. L'erreur-type aléatoire de cette différence de moyennes est la racine carrée de la variance, soit 0,85°C pour l'échantillon A et 0,65°C pour les échantillons B et C. Nous admettrons, comme on le fait habituellement, que les écarts supérieurs à deux fois l'erreur-type sont formellement significatifs et indiquent que la différence n'est pas due au hasard. En tenant compte de l'erreur systématique de 0,5°C qui entache chaque moyenne, on voit que les limites significatives des différences de moyennes sont 2,7°C pour l'échantillon A et 2,3°C pour les échantillons B et C. Les différences observées dans les premières parties des courbes sont bien supérieures à cette limite. Elles ont donc une cause qui pourrait être l'absorption d'impuretés par la paroi. Par ailleurs il est intéressant de constater des variations significatives dans les parties des courbes où la surfusion se stabilise, certaines de ces variations étant dans le sens d'une diminution (c_3c_4, c_5c_6).

Échantillon.	Nombre de valeurs.	g_1.	$\sigma(g_1)$.	$\frac{g_1}{\sigma(g_1)}$.	g_2.	$\sigma(g_2)$.	$\frac{g_2}{\sigma(g_2)}$.
A.....	3 000 (1 à 3 000)	0,073	0,045	1,6	— 0,295	0,090	— 3,3
	700 (2 301 à 3 000)	0,039	0,093	0,4	— 0,371	0,185	— 2,0
B.....	3 000 (1 à 3 000)	— 0,149	0,045	— 3,3	— 1,277	0,090	— 14,2
	1 200 (901 à 2 100)	— 0,494	0,071	— 7,0	— 0,482	0,142	— 3,4
C.....	3 000 (1 à 3 000)	— 0,613	0,045	— 13,6	0,864	0,090	9,6
	1 800 (3 601 à 5 400)	— 0,469	0,058	— 8,1	0,113	0,115	1,0

Deux tests de divergence à la distribution normale des valeurs individuelles de la surfusion ont été effectués pour chaque échantillon. Ce calcul ([3]) montre que l'écart à la normalité est :

— considérable pour les échantillons B et C, même dans une partie « stable » de la courbe de moyennes;

— peu important pour la série englobant la première période de la courbe de moyennes de l'échantillon A;

— inexistant pour la série de 700 valeurs tirée d'une partie très stable de la même courbe de moyennes. Pour cette série et pour elle seule, la surfusion peut être considérée comme variant de façon aléatoire.

Ces résultats nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

1° On ne peut déterminer la surfusion d'un échantillon métallique que par une série suffisamment grande de mesures, la moyenne calculée d'après les premiers cycles thermiques n'en fournissant qu'une assez mauvaise estimation.

2° Les impuretés que contient un métal jouent un rôle spécifique. S'il est certain que les diverses impuretés non éliminées par l'élaboration du métal diminuent considérablement la surfusion de l'étain [2], certaines impuretés artificiellement introduites en quantité notable, comme le mercure, peuvent l'augmenter.

3° Pour un échantillon donné, la surfusion mesurée dans des conditions identiques augmente au cours du temps, pour tendre vers une valeur limite assez stable. Une explication plausible de ce phénomène est l'absorption progressive de certaines impuretés résiduelles par la paroi du récipient.

4° Une surchauffe importante et prolongée du métal peut diminuer notablement la surfusion moyenne, ce qui est contraire à la théorie de germination hétérogène. Ceci peut être dû à une redissolution d'impuretés par le métal liquide.

5° L'interruption d'une série continue de cycles thermiques, qui entraîne un contact prolongé du métal solide avec la paroi, n'a aucune influence sur la surfusion.

6° Des comparaisons statistiques de moyennes et des tests de normalité montrent que la variation de la surfusion n'est aléatoire que dans le cas d'un étain de très haute pureté; pour des étains moins purs, on observe au contraire des différences significatives. On remarque tout particulièrement des diminutions de la surfusion moyenne qui, dans des conditions de mesure inchangées, se font en sens inverse de la tendance générale.

(*) Séance du 31 mai 1965.

(1) R. Reich et F. Montariol, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2350.

(2) E. Rinck et J.-C. Delabrouille, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2552.

(3) R. A. Fischer, *Les méthodes statistiques adaptées à la recherche scientifique*, P. U. F., 1947.

(*Laboratoire de Chimie appliquée,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure des susceptibilités magnétiques par résonance magnétique nucléaire.* Note (*) de MM. **Emile Jean Vincent**, **Roger Phan-Tan-Luu**, **Jacques Metzger** et **Jean-Marie Surzur**, transmise par M. Georges Champetier.

La susceptibilité magnétique des liquides peut être déterminée par résonance magnétique nucléaire. Un appareil permettant cette mesure est décrit et la méthode est appliquée à la détermination de la susceptibilité magnétique du thiazole et de six dérivés.

1. *Principe de la méthode.* — Plusieurs méthodes ont été utilisées pour mesurer les susceptibilités magnétiques des liquides par résonance magnétique nucléaire. Ces méthodes sont soit du type « statique » (échantillon non tournant) [(1) à (5)], soit du type « dynamique » (échantillon tournant [(6), (7)]. Nous avons pratiquement repris le montage de Mulay et Haverbusch (7) en le modifiant légèrement (*fig.* 1).

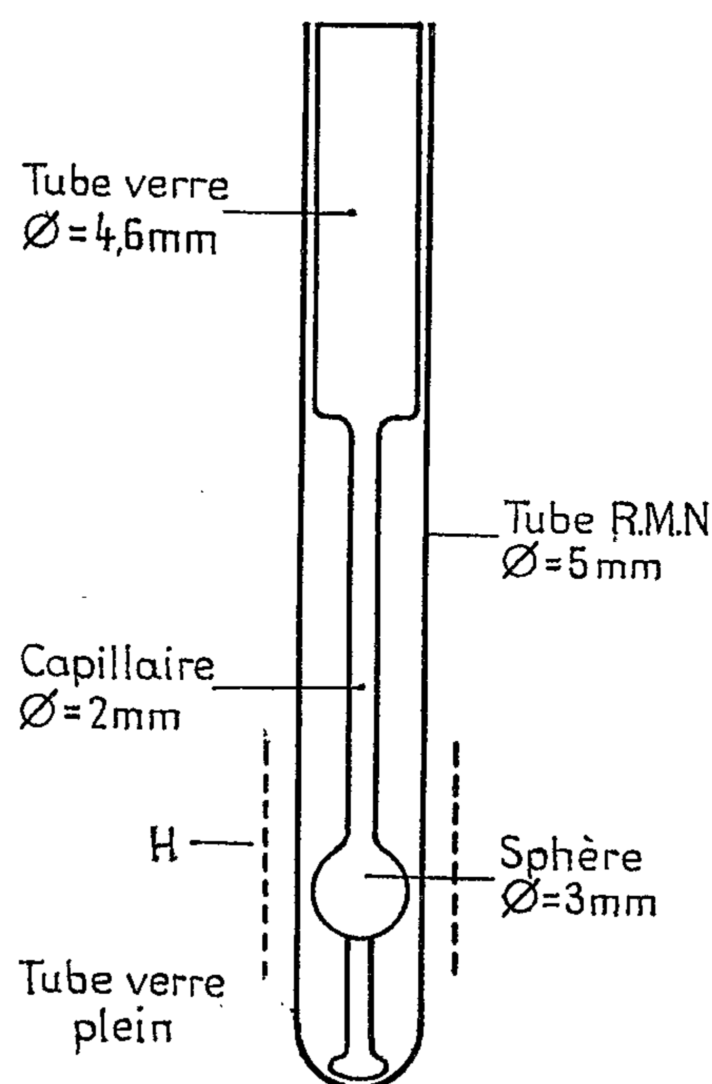


Fig. 1. — Schéma de l'appareil.

Cet appareil rempli de tétraméthylsilane (T. M. S.) est placé dans un tube standard de résonance magnétique nucléaire, contenant la substance étudiée et le tout disposé dans la sonde de telle manière que le cylindre et la sphère de T. M. S. se trouvent dans la portion utile du champ.

Nous obtenons, pour ce corps de référence, deux signaux dont la différence de glissement est donnée par

$$\Delta\delta = \delta_S - \delta_C = \alpha(\chi_R - \chi_E),$$

δ_S, glissement chimique du T. M. S. dans la sphère (en 10^{-6});
δ_C, glissement chimique du T. M. S. dans le cylindre (en 10^{-6});
χ_R, susceptibilité magnétique volumique de la référence;
χ_E, susceptibilité magnétique volumique de l'échantillon;
α, coefficient de forme de l'appareil.

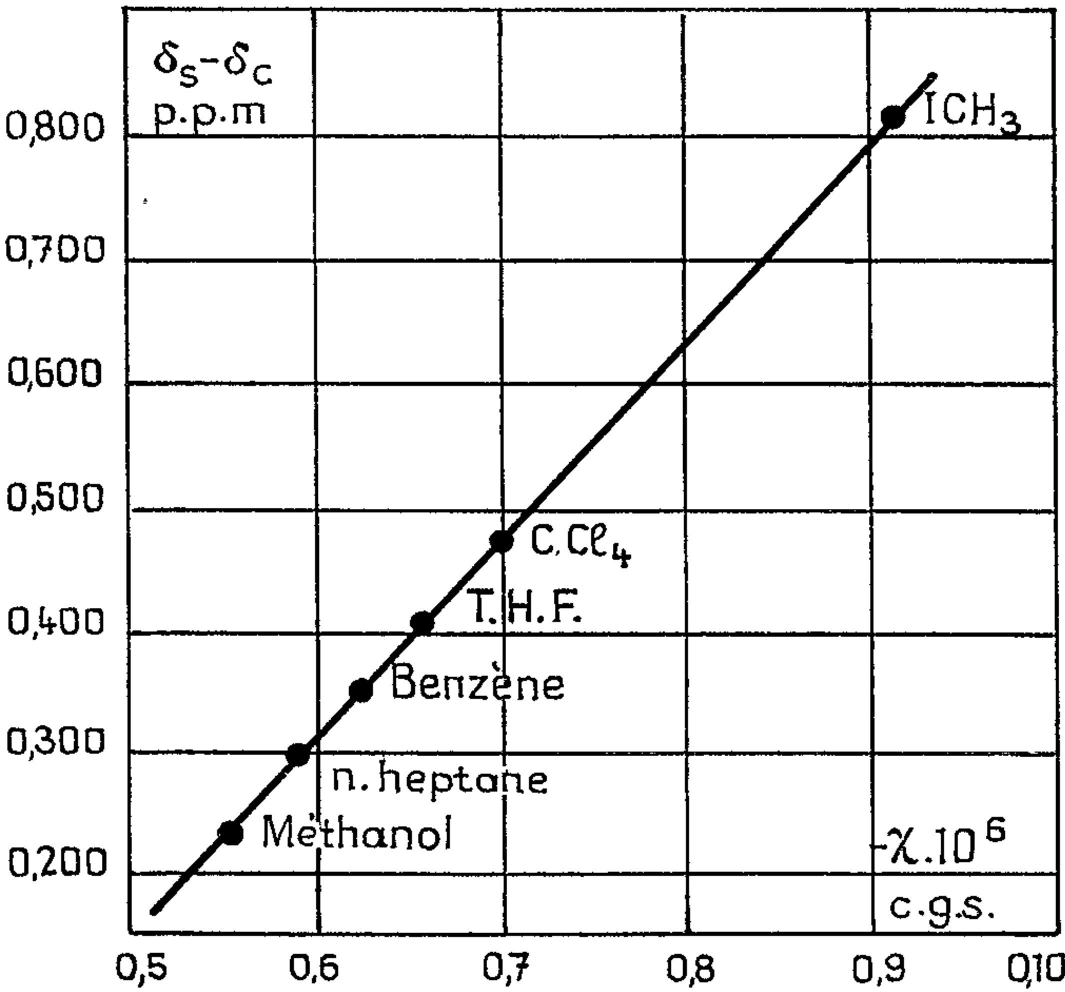


Fig. 2. — Droite d'étalonnage.

L'appareil est étalonné avec des produits de pureté contrôlée et dont la susceptibilité est connue sans ambiguïté ([8]) à la température de 20°C. La droite d'étalonnage est obtenue par la méthode des moindres carrés (*fig.* 2).

2. *Susceptibilités magnétiques de thiazoles.* — A partir des mesures de $\Delta\delta$ pour chaque produit, nous obtenons les valeurs des susceptibilités magnétiques volumiques (χ_v), massiques (χ_S) et molaires (χ_M) exprimées en unité C. G. S. :

Composés.	d_4^{20}.	$-\chi_v \cdot 10^6$	$-\chi_S \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^6$.
Thiazole	1,2002	0,714	0,595	50,64
Me_2 thiazole	1,1121	0,685	0,616	61,07
Me_4 thiazole	1,1187	0,692	0,619	61,33
Me_5 thiazole	1,1270	0,693	0,615	60,97
di Me-2.4 thiazole	1,0550	0,668	0,633	71,66
di Me-4.5 thiazole	1,0828	0,686	0,634	71,70
Cl_2 thiazole	1,3782	0,737	0,535	63,93

La précision des mesures dépend essentiellement du réglage d'homogénéité du champ magnétique dans la direction de l'axe de l'échantillon. Pour être certain de l'exactitude et de la reproductibilité des résultats il a été procédé pour chaque produit à quatre réglages optimaux d'homogénéité et à *huit mesures par réglage*.

Nous pouvons estimer statistiquement la précision sur les susceptibilités à 0,3 % en tenant compte, entre autres, des perturbations apportées par les variations de température dans la sonde chauffante.

3. *Conclusion.* — Cette méthode est à la fois précise et rapide et nous permet d'obtenir des résultats en parfait accord avec les données de la littérature pour les thiazoles étudiés auparavant [(9) à (12)].

Les mesures ont été faites sur un spectromètre Varian type A-60 équipé d'une sonde à température variable.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) J. R. Zimmerman et M. R. Foster, *J. Phys. Chem.*, 61, 1957, p. 282.
(2) D. F. Evans, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 2003.
(3) W. D. Phillips, C. E. Looney et C. K. Ikeda, *J. Chem. Phys.*, 27, 1957, p. 1435.
(4) A. Bothner-By et R. E. Glyck, *J, Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 1647.
(5) D. C. Douglas et A. Fratiello, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 3161.
(6) K. Frei et H. J. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 1891.
(7) L. N. Mulay et M. Haverbusch, *Rev. Scient. Inst.*, 1964, p. 756.
(8) S. Broesma, *J. Chem. Phys.*, 17, 1949, p. 873.
(9) J. Metzger, *Thèse Sciences*, Nancy, 1948.
(10) G. B. Bonino, R. Manzoni-Ansidei. *Ber. d. Chem. Ges.*, 67, 1943, p. 553.
(11) W. E. Angus, Travaux inédits, 1952.
(12) D. Bares, *Diplôme d'Études supérieures*, Marseille 1962.

(*Département de Chimie organique, Faculté des Sciences, 1, place Victor-Hugo, Marseille, Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution de l'interaction hyperfine à la largeur de raie de résonance paramagnétique électronique du parapolyphényl.* Note (*) de M. **Maxime Nechtschein**, transmise par M. Louis Néel.

Nous observons une variation du second moment de la raie du parapolyphényl en passant du produit protoné au produit deutéré et nous en déduisons un ordre de grandeur de la délocalisation du spin libre.

1. *Introduction.* — Les polymères conjugués présentent une raie étroite de résonance paramagnétique électronique sur laquelle on n'observe jamais de structure hyperfine (s.h.f.) malgré la présence fréquente de noyaux dotés de spins nucléaires (H, N,...) [1]. La question se pose de savoir s'il existe une s.h.f. non résolue participant à la largeur de raie. Nous envisageons *a priori* les contributions suivantes :

a. interaction hyperfine;

b. anisotropie du facteur *g*;

c. interactions dipolaires entre spins électroniques;

d. interactions d'échange.

Étant donné que nous avons affaire à des poudres, les effets (*a*) et (*b*) interviennent sur les largeurs de raies par leur moyenne spatiale. Les effets (*c*) et (*d*) proviennent d'interactions mutuelles entre spins électroniques. Il est possible de les rendre négligeables en opérant sur des produits dans lesquels les spins électroniques sont localisés dans des zones suffisamment éloignées et isolées les unes des autres : concentrations faibles ($< 10^{19}$ spins/cm^3) et absence de « cross-linkings ». Ces conditions sont réalisées dans le cas du parapolyphényl (5.10^{17} spins/g et absence de rétrécissement par échange).

2. *Préparation des échantillons et résultats.* — Le parapolyphényl a été préparé directement à partir du benzène [2] en présence de pentachlorure de molybdène, sous atmosphère d'argon et à 40°C. Le produit deutéré est préparé par la même méthode en partant de benzène deutéré à 98,5 %. On peut estimer à plusieurs dizaines le degré de polymérisation des polymères obtenus en comparant leurs spectres infrarouges à ceux des premiers oligomères de la série [3].

TABLEAU I.

Second moment des raies de R. P. E. à 3 350 G.

Polyphényl protoné.	Polyphényl deutéré.
24 ± 3 G^2	8 ± 1 G^2

TABLEAU II.

Largeur des raies de R. P. E. aux points d'inflexion (G).

Poudre protonée. $H_0 = 3\,350$ G.	Poudre deutérée. $H_0 = 3\,350$ G.	Solution protonée. $H_0 = 3\,350$ G.	Poudre protonée. $H_0 = 12\,300$ G.
$4,5 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,1$	$2,7 \pm 0,1$	$8,3 \pm 0,2$

Les seconds moments ont été déterminés par intégration graphique. Le solvant utilisé pour les mesures en solution était l'acide sulfurique.

3. *Interprétation.* — Nous constatons une variation de second moment $\Delta = 16 \pm 4\,G^2$ en passant du produit protoné au produit deutéré. Il y a donc une contribution de l'interaction hyperfine à la largeur de raie.

En supposant que cette interaction est du même type que celle qui existe dans les radicaux libres aromatiques ([4]), Δ peut se mettre sous la forme ([5]) :

$$\Delta = \frac{1}{3}(A^2 + B^2 + C^2)\left(1 - \frac{g_d^2}{g_p^2}\right)\sum_{i=1}^{N} n_i \rho_i^2,$$

où ρ_i est la densité de spin sur le $i^{\text{ième}}$ carbone qui est entouré de n_i atomes d'hydrogène; A, B et C sont les valeurs diagonales du tenseur hyperfin; g_p et g_d les rapports gyromagnétiques du proton et du deutérium.

En utilisant les valeurs mesurées par Mc Connell ([6]) sur l'acide malonique et en supposant en première approximation que les densités de spins sont les mêmes sur chaque atome de $C(\rho_i = N^{-1})$, on arrive à

$$\Delta = 363 \frac{1}{N}.$$

Ce qui avec nos valeurs expérimentales donne $N = 24 \pm 6$. L'électron célibataire serait délocalisé sur trois à cinq cycles benzéniques. Remarquons que la présence de protons résiduels dans le produit deutéré ne peut qu'augmenter la largeur de raie et par conséquent induire une erreur par excès dans la détermination de N.

Nous avons évalué la contribution Δh de l'anisotropie de g à la largeur de raie à 3 350 G de deux manières différentes :

a. à partir du rétrécissement de la raie en solution en tenant compte de l'anisotropie hyperfine;

b. à partir de l'élargissement de la raie à 12 300 G. Nous obtenons $\Delta h = 1{,}5 \pm 0{,}3\,G$ dans le cas (*a*) et $\Delta h = 1{,}4 \pm 0{,}1\,G$ dans le cas (*b*).

La compatibilité entre ces deux résultats peut être considérée comme une justification *a posteriori* de l'hypothèse que nous avons faite sur le caractère π-aromatique des électrons porteurs de spins libres.

4. *Conclusion.* — Nous avons montré qu'une partie importante de la largeur de raie du parapolyphényl provenait d'une s.h.f. non résolue. Notons que Singer et Lewis ([7]) ont obtenu des spectres hyperfins résolus sur des hydrocarbures homogènes pyrolysés en solution. Par ailleurs la délocalisation du spin libre est limitée à quelques cycles benzéniques seulement. Ce résultat est à rapprocher de l'obtention en double résonance

d'un effet solide sur les polymères conjugués préparés à des températures $< 400^\circ C$ ([8]); il est également à rapprocher des travaux de Solodovnikov et Voevodski ([9]).

(*) Séance du 31 mai 1965.

([1]) M. NECHTSCHEIN, *J. Polym. Sc.*, Part C, 4, 1963, p. 1367.
([2]) P. KOVACIC et A. KYRIAKYS, *Tetrahedron Letters*, 11, 1962, p. 467.
([3]) M. JOZEFOWICZ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2036.
([4]) H. M. MC CONNELL, *J. Chem. Phys.*, 24, 1956, p. 764.
([5]) M. W. HANNA, A. D. MC LACHLAN, H. H. DEARMAN et H. M. MC CONNELL, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 361.
([6]) H. M. MC CONNELL, C. HELLER, T. COLE et R. W. FENENDEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 766.
([7]) L. S. SINGER et I. C. LEWIS, *Carbon*, 2, 1964, p. 115.
([8]) H.-C. DU ROURE et M. NECHTSCHEIN, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 880.
([9]) S. P. SOLODOVNIKOV et V. V. VOEVODSKI, *Optics and Spectroscopy*, 12, 1961, p. 32.

(*Laboratoire de Résonance magnétique,*
Centre d'Études nucléaires de Grenoble,
B. P. n° 269, *Grenoble, Isère.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des composés d'insertion du lithium dans le graphite.* Note (*) de MM. **Jean Golé** et **Claude Stein**, transmise par M. Marcel Prettre.

Cette étude précise la progression de l'insertion du lithium dans le graphite en fonction du temps, et décrit les diagrammes de Debye-Scherrer obtenus avec les composés d'insertion ainsi formés.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons décrit une nouvelle méthode de préparation des composés d'insertion de métaux alcalins dans le graphite. Elle consiste à faire agir sur ce dernier une solution d'un complexe naphtalène-métal alcalin dans le tétrahydrofuranne anhydre. Cette méthode s'est révélée intéressante dans le cas de l'insertion du lithium et nous avons montré qu'elle conduit aux composés suivants : $C_{16}Li$ avec le graphite de Ceylan, $C_{40}Li$ avec le graphite de Madagascar.

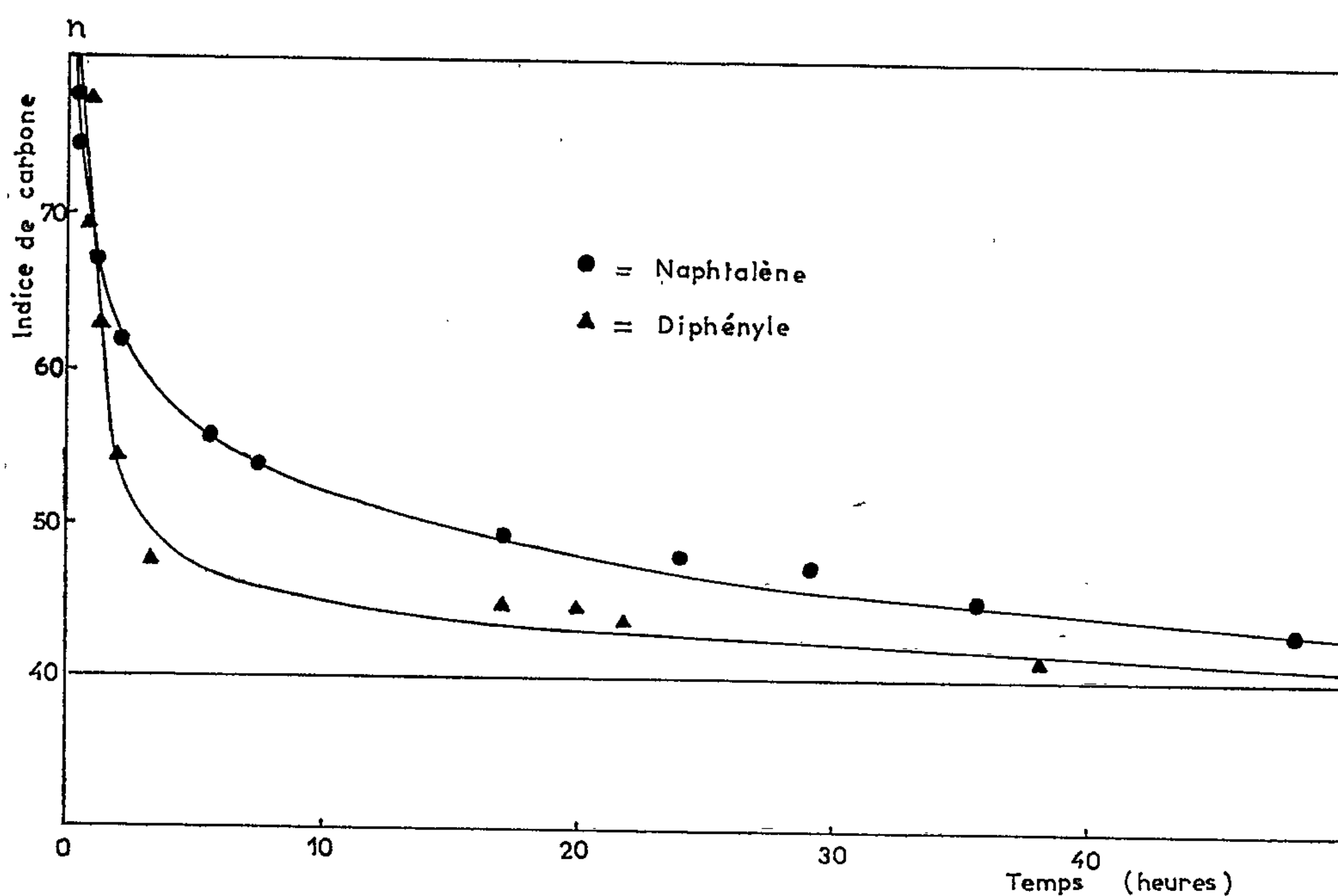
1° Il nous a semblé nécessaire de suivre la progression de l'insertion au cours du temps de façon à en déterminer avec précision la limite ultime. Plusieurs échantillons de 400 mg de graphite de Madagascar sont mis en contact avec 8 cm^3 d'une solution normale de naphtalène-lithium ou de diphényl-lithium. Après des temps variables de réaction, les composés formés sont rapidement débarrassés de l'excès d'agent de lithiation, lavés au tétrahydrofuranne anhydre, puis hydrolysés. La teneur en métal alcalin de la solution d'hydrolyse est ensuite déterminée par acidimétrie. Les résultats de ces expériences sont représentés par les courbes de la figure.

Nous constatons que le même équilibre est obtenu avec les deux complexes lithiés, mais beaucoup plus rapidement avec le diphényl-lithium qu'avec le naphtalène-lithium. Ce dernier fait est en accord avec les potentiels électrochimiques des hydrocarbures complexant le lithium : en prenant comme référence le diphényle, le potentiel du naphtalène est de 0,09 V pour la formation du monoanion. Cet hydrocarbure a donc plus tendance à conserver son électron surnuméraire.

2° De plus, il était nécessaire de prouver que les produits obtenus par action de ces complexes lithiés sur le graphite étaient bien des composés d'insertion du graphite, et non des produits d'absorption ou d'adsorption. Nous avions noté ([1]) que le graphite subit une expansion considérable lorsqu'on le place dans une telle solution, ce qui est généralement le signe d'une insertion, et qu'il ne fixe ni l'hydrocarbure lié au lithium, ni le tétrahydrofuranne. Mais il fallait encore prouver que le graphite s'est bien transformé et, si possible, que les plans graphitiques subsistent.

C'est pourquoi nous avons entrepris l'examen des diagrammes Debye-Scherrer. Dans la présente Note, nous nous bornons à décrire ces diagrammes et à les comparer à celui du graphite pur.

Le composé d'insertion dans le graphite de Ceylan, $C_{16}Li$, a été introduit sous atmosphère inerte dans un tube de Lindemann ($\varnothing = 0,5$ mm) qu'on a scellé. Le générateur à rayons X était un appareil Philips PW 1008 à anticathode de cuivre dont nous utilisons la raie K_{α} ($I = 20$ mA, $V = 40$ kV), et la chambre de type PW 1024 ($\varnothing = 114,83$ mm). Les temps de pose variaient de 12 à 20 h.



Fixation du lithium dans le graphite.

Le composé d'insertion dans le graphite de Madagascar, $C_{40}Li$, n'a pu être étudié avec cet appareil, la structure en paillettes de ce graphite nous empêchant de l'introduire dans le tube de Lindemann. Le diagramme a été établi au moyen de la raie K_{α} du cuivre à l'aide d'un appareil Philips 1051 muni d'un compteur à scintillations et d'un enregistreur. La substance à analyser était maintenue dans une cellule spéciale entre deux bandes de cellulose adhésive.

Les résultats obtenus dans ces deux cas, ainsi que ceux du graphite pur, sont consignés dans le tableau I, dans lequel nous indiquons le diamètre l, en millimètres, des cercles de diffraction des diagrammes Debye-Scherrer, et l'angle θ de diffraction. L'étude comparative de ce tableau permet de constater que l'interaction chimique se manifeste clairement :

— La raie 1 (002), très forte et caractéristique du graphite, a disparu. Tout le graphite a donc réagi. Il en est de même de raies fort intenses

TABLEAU I.

graphite.					
N°	l (mm).	$\theta = \frac{l}{4}$ (°).	d (Å).	I.	$h\ k\ l$
1...	53,0	13,25	3,360	FF	0 0 2
2...	85,0	21,25	2,125	f	1 0 0
3...	89,5	22,375	2,023	F	1 0 1
4...	102	25,50	1,789	f	1 0 2
5...	109,5	27,375	1,675	F	0 0 4
6...	120,0	30,0	1,540	f	1 1 0
7...	155,0	38,75	1,230	FF	1 1 0
8...	167,2	41,875	1,154	FF	1 1 2

$C_{16}Li$ (Graphite de Ceylan).				
N°	l (mm).	$\theta = \frac{l}{4}$ (°).	d (Å).	I.
1...	14,0	3,50	12,617	F
2...	24,5	5,875	7,530	F
3...	27,5	6,625	6,680	f
4...	36,0	9,00	4,924	m
5...	38,0	9,50	4,667	mf
6...	42,0	10,50	4,2267	F
7...	49,0	12,25	3,630	FF
8...	59,0	14,75	3,025	f
9...	73,2	18,30	2,453	ff
10...	79,2	19,80	2,274	ff
11...	85,0	21,25	2,125	ff
12...	100,5	25,125	1,840	f
13...	136,5	34,12	1,377	ff
14...	155,0	38,75	1,230	m

$C_{40}Li$ (graphite de Madagascar).			
N°	θ (°).	d (Å).	I.
1...	6,30	7,0192	F
2...	10,50	4,2267	F
3...	11,40	3,8970	FF
4...	12,25	3,6302	FF
5...	13,33	3,3400	F
6...	13,42	3,2522	m
7...	18,25	2,4596	m
8...	21,25	2,125	fff
9...	25,165	1,811	m
10...	27,40	1,6737	ff

telles que la raie 5 (004) et 8 (112). Par contre, de nombreuses raies nouvelles apparaissent surtout dans les parties centrales du diagramme, ce qui indique une augmentation considérable du paramètre cristallin suivant l'axe c.

— La structure lamellaire du composé $C_{16}Li$ est manifeste : les raies 2 (indice 100) et 7 (indice 110) subsistent; or ce sont celles qui sont caractéristiques des plans graphitiques et des dimensions des hexagones. La structure de ces plans est donc inchangée. En ce qui concerne le composé $C_{40}Li$, ces raies n'apparaissent que faiblement du fait de la méthode utilisée, les paillettes de graphite de Madagascar se disposant parallèlement entre elles, le même phénomène se produisant d'ailleurs également pour le graphite pur. Mais la persistance du plan graphitique peut se déduire de la constatation suivante : par hydrolyse, $C_{40}Li$ libère du graphite.

— Nous nous sommes de plus assurés que les raies nouvelles ne correspondent ni à celles du métal alcalin, ni à celles de l'hydrocarbure utilisé dans la préparation.

Cette nouvelle méthode présente l'avantage de pouvoir se réaliser très simplement à la température ambiante ou même à basse température. De ce fait, nous avons réussi à obtenir des composés d'insertion du lithium dans le graphite exempts de traces de carbure de ce métal.

(*) Séance du 31 mai 1965.

(1) C. Stein, J. Poulenard, L. Bonnetain et J. Golé, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4503.

(Institut National des Sciences appliquées de Lyon et Service de Chimie macromoléculaire, 20, avenue A. Einstein, Villeurbanne, Rhône.)

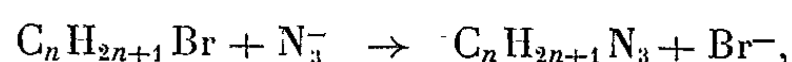
CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Influence du solvant sur la réactivité des halogénures aliphatiques dans des réactions de substitution nucléophile bimoléculaire.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Delpuech**, présentée par M. Paul Pascal.

L'énergie d'activation de réactions « SN_2 » de bromures de *n*-alcoyle $C_nH_{2n+1}Br$ passe par un maximum pour $n = 6$ dans une série de six solvants dipolaires aprotiques; le phénomène ne s'observe pas avec les quatre solvants protiques utilisés.

Nous avons montré précédemment [1] l'existence d'un maximum de l'énergie d'activation $E^{\neq}$ des réactions de substitution nucléophile bimoléculaire sur un halogénure primaire d'alcoyle normal $C_nH_{2n+1}X$ pour $n = 6$ dans un solvant déterminé : le diméthylsulfoxyde. Ce maximum diminue ou s'annule lorsque croît la taille du groupe partant X [2] ou attaquant Y [3].

Un tel maximum n'ayant jamais été signalé, nous avons pensé que cela provenait du fait que les comparaisons se faisaient dans des milieux protiques, généralement hydroxylés eau, alcools, acides), où le nucléophile Y est fortement solvaté, donc d'une taille apparente considérable amenant la disparition de l'effet.

Nous avons donc entrepris une étude, dans des solvants variés, d'une même réaction



$$C_nH_{2n+1}Br + N_3^- \rightarrow C_nH_{2n+1}N_3 + Br^-,$$

n variant de 3 à 7, à quatre températures espacées de 5 en 5°C. Les mêmes expériences faites tout d'abord pour $n = 4$ seulement ont montré [4] que l'énergie d'activation $E^{\neq}$ permet de classer les solvants utilisés en deux catégories :

Groupe (I) des solvants protiques : méthanol, eau, formamide, N-méthylacétamide (par ordre de constantes diélectriques croissantes) pour lesquels $E \geqq 20$ kcal/mole.

Groupe (II) des solvants dipolaires aprotiques : acétonitrile, carbonate d'éthylène-glycol, sulfolane, DMF, DMSO, hexaméthyl-phosphorotriamide (« hexamétapol ») pour lesquels $E^{\neq} \leqq 17$ kcal/mole.

Le nucléophile $Y = N_3^-$ a été ainsi choisi parce qu'il fournit une gamme de vitesses toutes mesurables et qu'il peut exister dans tous ces solvants par dissolution soit sous forme d'azoture de sodium, soit d'azoture de tétraéthylammonium (cas de l'acétonitrile, du carbonate d'éthylène-glycol et du sulfolane), le résultat étant indépendant du cation par suite de la dissociation totale du sel, ainsi que l'ont montré des travaux dans le DMF [5].

Nous avons étendu nos mesures au cas où $n = 3, 4, 5, 6, 7$. Nos observations sont données par rapport à $E^{\neq}$, car les comparaisons de vitesses en fonction de n ne présentent aucune régularité. Les erreurs expérimentales

estimées par la méthode des moindres carrés, ne dépassent pas 0,10 kcal/mole (erreur probable).

Il ressort du tableau I, où sont consignés nos résultats, que le maximum E_m pour $n = 6$ s'observe pour tous les solvants du groupe (I), l'effet étant surtout accentué pour les trois derniers, les plus basiques, pour lesquels l'écart de $n = 5$ à $n = 6$ dépasse 0,5 kcal/mole. Au contraire le groupe (II) montre bien l'absence de tout maximum.

TABLEAU I.

Énergies d'activation (kcal/mole) *en fonction de n et du solvant pour* $Y = N_3^-$.

	n.				
Solvant.	3.	4.	5.	6.	7.
Acétonitrile	17,12	17,07	17,03	17,36	17,11
Carbonate d'éthylène-glycol	16,40	16,44	16,45	16,67	16,49
Sulfolane	15,36	15,25	15,27	15,62	15,28
DMF	16,45	16,26	16,33	16,97	16,22
DMSO	16,91	17,09	16,89	17,43	16,79
Hexamétapol	13,40	13,41	13,39	13,87	13,47
Méthanol	21,18	21,30	21,27	21,18	21,25
Eau	21,41	21,51	–	–	–
Formamide	20,08	20,07	19,96	20,08	20,05
N-méthylacétamide	20,10	20,25	20,09	20,11	20,16

Pour nous assurer qu'il s'agissait d'un résultat indépendant du groupe Y employé, nous avons essayé un autre réactif : l'ion méthoxy OCH_3^- sur la même série de bromures d'alcoyle dans deux solvants différents : l'un protique (MeOH), l'autre mixte (DMSO + 10 % MeOH). Nous n'avons pas pu employer le diméthylsulfoxyde pur dans ce dernier cas par suite de la vitesse excessive de la réaction [6]. Mais nous avons déjà montré [1] dans le cas où $Y = OH^-$ que l'emploi de DMSO contenant une faible teneur de solvant hydroxylé (10 % H_2O) ne supprime pas l'existence du maximum de $E^{\neq}$.

Le tableau II montre les résultats obtenus, en parfait accord avec les faits précédemment observés.

TABLEAU II.

Énergies d'activation (kcal/mole) *en fonction de n et du solvant pour* $Y = OCH_3^-$.

	n.				
Solvant.	3.	4.	5.	6.	7.
DMSO + 10 % MeOH	16,72	16,60	16,65	17,25	16,56
MeOH pur	22,71	22,78	22,63	22,75	22,80

Remarquons que le maximum $E_m^{\neq}$ est plus faible pour

$$Y = OCH_3^- \qquad (E_m^{\neq} - E_{n=5}^{\neq} = 0,60 \text{ kcal/mole})$$

que pour

$$Y = OH^- \qquad (E_m^{\neq} - E_{n=5}^{\neq} = 1,33 \text{ kcal/mole}),$$

ce qui doit être attribué essentiellement, malgré la différence de composition des deux solvants, à la plus petite taille de OH^-.

En conclusion, pour l'étude de faibles effets stériques dans des mécanismes de substitution nucléophile bimoléculaire (à l'origine du maximum de $E^{\neq}$ dans ce cas), il convient *d'employer des réactifs de faible encombrement dans des milieux solvatant peu les anions.*

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) A. Kirrmann et J.-J. Delpuech, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 127.
(2) J.-J. Delpuech, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3686.
(3) J.-J. Delpuech, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 359 et 4259.
(4) J.-J. Delpuech, *Tetrahedron Letters* (sous presse).
(5) J. Miller et A. J. Parker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 121.
(6) J. Murto, *Suomen Kemistil.*, 34 B, 1961, p. 92.

(Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.)

CATALYSE ORGANIQUE. — *Réactions des méthylcyclopentènes en présence de benzylsodium.* Note rectificative (*) de MM. **Emanuel Gil-Av** et **Joseph Shabtai**, transmise par M. Paul Pascal.

A la Note parue récemment (1) sous le même titre, il y a lieu d'apporter les rectifications suivantes :

Page 562, résumé, 1re ligne, *au lieu de* méthyl-1-cyclopentane, *lire* méthylcyclopentane.

2e ligne, *au lieu de* 250°C, *lire* 200°C.

6e ligne du texte, *au lieu de* 20 m, *lire* 50 m.

18e ligne, *au lieu de* qu'auparavant, *lire* qu'auparavant (4).

Page 563, 7e ligne *au lieu de* benzylsodium, *lire* benzylsodium (6).

Après la dernière ligne de la bibliographie, *ajouter* :

(6) Le transfert d'hydrogène en présence de catalyseurs métal-organo-métalliques a été signalé auparavant, mais seulement pour des hydrocarbures ayant un groupe phényl dans la molécule, tels que le phénylcyclohexène (H. Pines et M. Kobielski, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1698) et les dérivés diphénylés à chaîne ouverte (H. Pines et J. Shabtai, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 4220-4225); dans ces cas le carbanion intermédiaire est stabilisé par résonance avec le noyau benzénique.

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 562.

(The Daniel Sieff Research Institute, The Weizmann Institute of Science, Rehovoth, Israël.)

PHOTOCHIMIE. — *Sur la bromation photochimique de l'heptane.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Hallé** et **Michel Backès**, transmise par M. Georges Champetier.

La réaction photochimique entre le brome et l'heptane a été étudiée par irradiation avec des longueurs d'ondes comprises entre 3 600 et 6 000 Å. La durée de réaction passe par deux minimums qui correspondent aux maximums des deux bandes d'absorption continue du brome se chevauchant dans cette région. Les deux bandes semblent avoir une action antagoniste sur les produits primaires d'addition entre le brome et l'heptane.

Le brome réagit avec l'heptane sous l'action d'une radiation absorbée par le brome. A la température ordinaire et dans l'obscurité il ne se passe rien entre le brome et l'heptane. Nous avons examiné trois solutions de concentrations différentes maintenues dans l'obscurité, en titrant périodiquement le brome. Aux erreurs de mesure près, les trois solutions sont restées au même titre : 0,0955 M pendant 77 jours, 0,0187 M pendant 72 jours, 0,0046 M pendant 44 jours. D'autre part, une solution 0,0046 M maintenue pendant 6 h à 40°C dans l'obscurité du compartiment des cuves du spectrophotomètre, n'accusait aucune variation de transmission. Jusqu'à 40°C et dans l'obscurité il n'y a donc pas de réaction entre le brome et l'heptane.

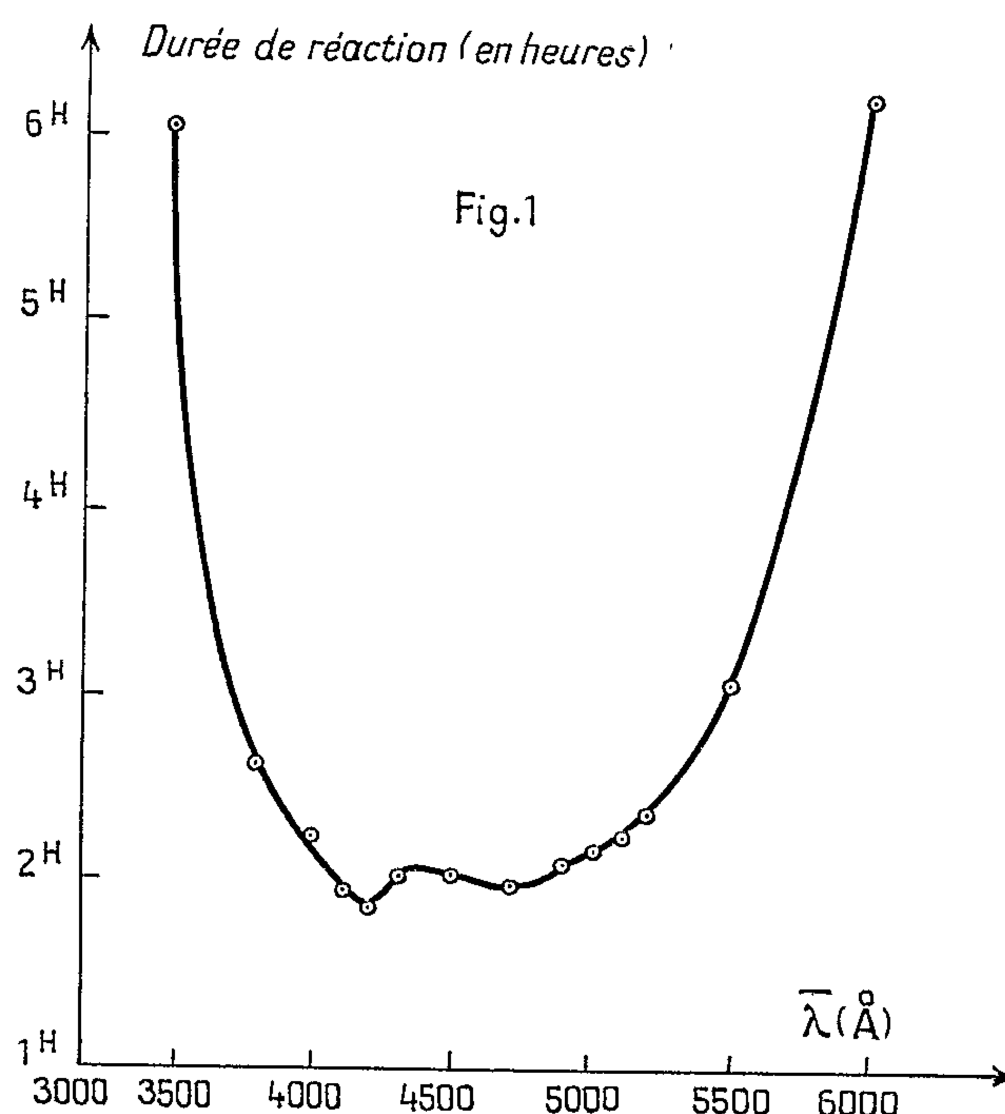
Nous avons cherché à établir une relation entre la durée totale de la réaction photochimique et la longueur d'onde utilisée pour l'irradiation. Pour être comparables, les mesures devaient être faites dans les mêmes conditions de monochromatisme, d'énergie incidente et de température. Elles ont été faites sur un spectrophotomètre Beckmann DK 2 A qui donne des mesures reproductibles à la condition d'employer la lampe au tungstène pendant moins de 50 h et d'irradier le photomultiplicateur pendant le temps très court de la mesure. Le groupe de radiations utilisées à chaque manipulation était compris dans une bande variant entre 61 et 77 Å à demi-intensité. L'invariance de la température à 40° était assurée par un thermostat.

L'énergie reçue par la cuve de réaction était maintenue constante en donnant à la fente l'ouverture calculée pour la longueur d'onde utilisée. Ce calcul a été fait par la formule de Wien en tenant compte du pouvoir émissif du tungstène aux différentes longueurs d'onde. Les lampes à filament de tungstène utilisées fonctionnent à la température de 2 700 ± 50°K. En prenant comme référence une longueur d'onde déterminée (7 500 Å) et une largeur de fente déterminée (0,15 mm), nous avons calculé pour une série de longueurs d'onde, comprises entre 3 500 et 7 500 Å, les largeurs de fente qui donnent une énergie incidente invariable I. L'incertitude est de l'ordre de 5 %.

En mesurant la transmission en fonction du temps, on suit la disparition du brome. La fin de cette disparition devrait être marquée par un palier. En fait, la transmission diminue brusquement dès que le dernier brome a disparu. Il se forme au sein du liquide un trouble léger dont l'origine et la nature restent à élucider.

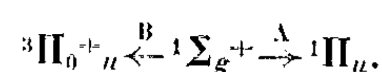
Les résultats obtenus sur des échantillons de 2 ml d'une solution 0,0046 M de brome dans l'heptane sont représentés sur la figure 1.

La courbe accuse deux minimums, l'un à 4 200 Å, l'autre à 4 700 Å, reproductibles sans difficulté. Il faut rapprocher ces mesures des travaux de Acton, Aickin, Bayliss et de Darbyshire [(1), (2)]. Ces auteurs ont montré



que le spectre d'absorption continue du brome entre 3 800 et 6 000 Å était un chevauchement de deux bandes d'absorption continue. La plus forte (A) présente un maximum à 4 150 Å, et la plus faible (B) à 4 950 Å. Chaque bande est due au passage de la molécule de brome de l'état fondamental à un état excité, les deux états excités de la molécule étant différents.

Les états les plus probables sont ceux donnés par Rees (3) :

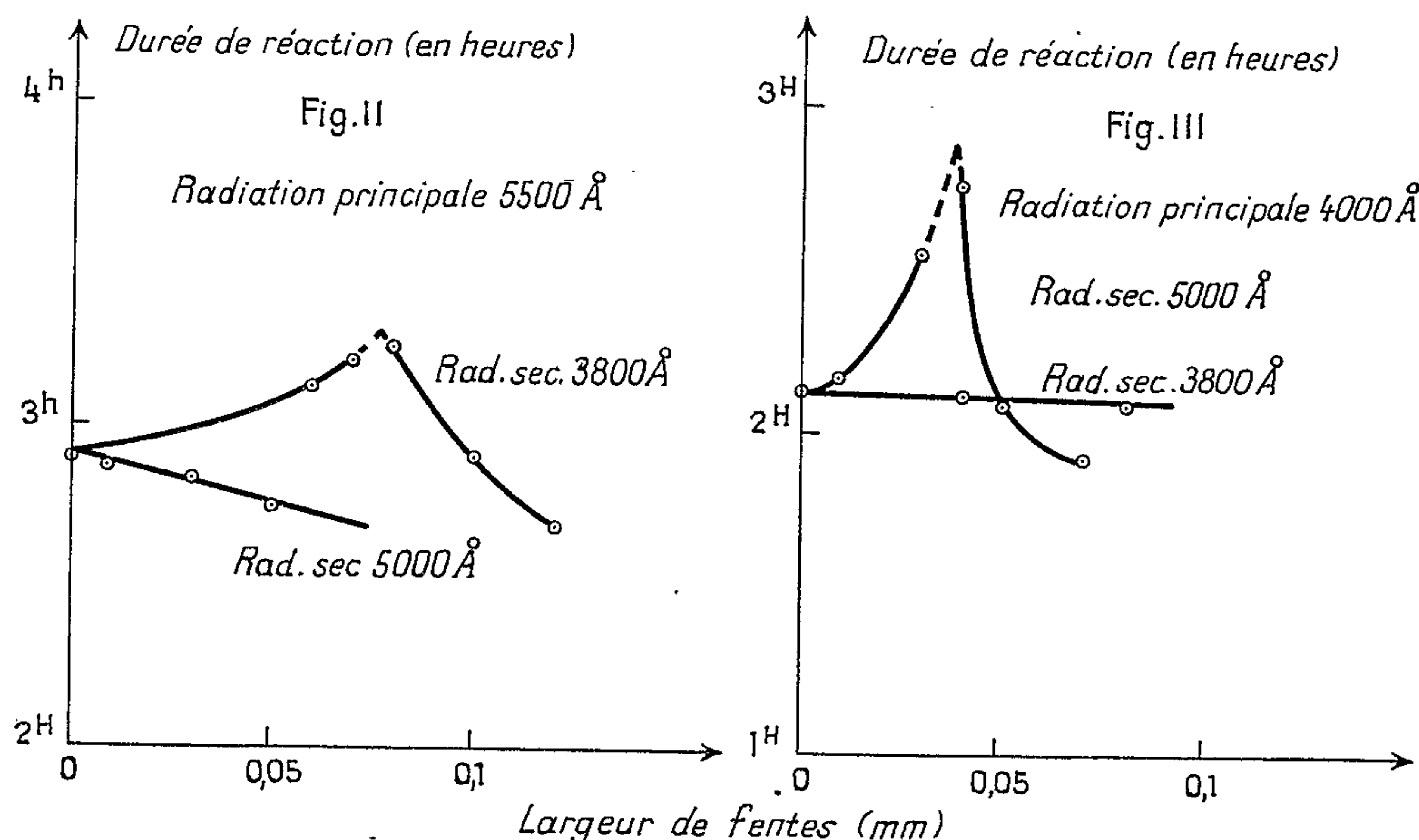


$$^{3}\Pi_{0^{+}u} \xleftarrow{B} {}^{1}\Sigma_{g}^{+} \xrightarrow{A} {}^{1}\Pi_{u}.$$

L'existence de deux états excités différents dans deux régions spectrales différentes se traduit sur la courbe des durées de réaction par deux minimums (*fig.* 1). La question était de savoir si une réaction photochimique amorcée par la radiation principale A se trouvait modifiée par la radiation secondaire B et inversement.

Nous appelons radiation principale celle qui agit pendant des périodes de 30 mn, et radiation secondaire celle qui agit pendant 10 mn entre deux périodes de 30 mn. Nos premières mesures faites à égalité d'énergie pour A et B, révélèrent une légère accélération de la vitesse de réaction. Les différences plus importantes sont apparues quand nous avons diminué fortement l'énergie de la radiation secondaire par rapport à celle de l'énergie principale.

Les mesures faites au DK 2 nous ont fourni deux courbes. L'une a été obtenue en irradiant alternativement avec la radiation principale $\lambda = 5\,500$ Å (B) d'énergie I, et la radiation secondaire $\lambda = 3\,800$ Å (A)



d'énergie variable avec les largeurs de fente qui n'étaient plus que de 0,01 à 0,12 mm. L'autre courbe a été obtenue dans les mêmes conditions que la précédente mais la radiation secondaire issue de A était remplacée par la radiation 5 000 Å issue de B, comme la radiation principale.

Les deux courbes (*fig.* II) montrent que la radiation secondaire issue de A diminue la vitesse de la réaction photochimique provoquée par B, alors que la radiation secondaire issue de B ne trouble en rien la diminution normale de la durée avec l'augmentation de l'énergie incidente.

L'antagonisme est reproductible en sens inverse (*fig.* III). La radiation principale choisie dans A($\lambda = 4\,000$ Å) voit son action retardée par une radiation secondaire issue de B($\lambda = 5\,000$ Å). Si la radiation secondaire provient elle aussi de la région A, soit 3 800 Å, les durées de réaction diminuent imperceptiblement.

Si l'énergie fournie par la radiation secondaire dépasse la valeur de 1/300 environ, le produit primaire photochimique évolue rapidement vers les

bromoheptanes incolores dans cette région du spectre. Dans les produits de réaction, nous avons décelé par chromatographie en phase gazeuse la présence des heptanes monobromés en 2, 3 et 4. Celle du bromo-1 heptane est douteuse.

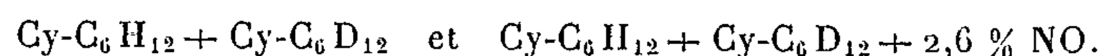
(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) A. P. Acton, R. G. Aickin et N. S. Bayliss, *J. Chem. Phys.*, 4, 1936, p. 474.
(2) O. Darbyshire, *Proc. Royal Soc.*, (A), 159, 1936, p. 93.
(3) A. L. G. Rees, *Proc. Physical Soc.*, 59, 1947, p. 1008.

(Laboratoire de Chimie générale II, Faculté des Sciences de Rouen.)

RADIOCHIMIE. — *Radiolyse en phase gazeuse de mélanges isotopiques de cyclohexane en présence d'oxyde azotique.* Note (*) de Mme **Jeannine Milhaud** et M. **Jean Durup**, transmise par M. Georges Champetier.

Radiolyse γ des mélanges gazeux



$$\text{Cy-}C_6H_{12} + \text{Cy-}C_6D_{12} \quad \text{et} \quad \text{Cy-}C_6H_{12} + \text{Cy-}C_6D_{12} + 2{,}6\ \%\ NO.$$

La composition isotopique des produits en C_1, C_2 et C_3 montre que les composés insaturés proviennent surtout de processus unimoléculaires et les composés saturés de réactions radicalaires. La formation de certaines espèces isotopiques en présence de NO met en évidence le rôle de réactions ion-molécule.

Cette Note concerne les modes de formation des produits légers (de nombre de carbone inférieur à 4), au cours de l'irradiation en phase gazeuse, par les rayons γ du ^{60}Co, de mélanges équimoléculaires de cyclohexane et de cyclohexane-d_{12}, en absence et en présence d'oxyde azotique (2,6 % en fraction molaire). Cette étude s'apparente aux travaux effectués récemment par Ausloos et coll. sur des hydrocarbures plus légers ([1]).

Les irradiations étaient faites sous un débit de dose de $1{,}3.10^{15}$ eV/cm³.s à 50°C, sous une pression totale de 270 mm de mercure. Les produits formés étaient d'abord séparés par chromatographie gazeuse puis analysés par spectrométrie de masse.

L'analyse permet de distinguer :

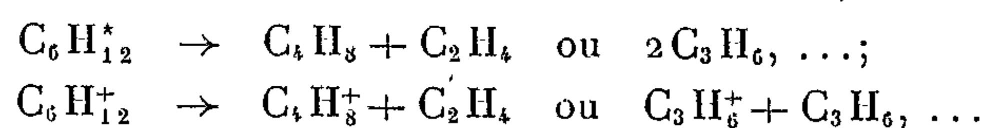
1° d'après la composition isotopique des produits, ceux qui sont formés dans un processus unimoléculaire et ceux qui résultent de réactions bimoléculaires;

2° d'après l'influence de l'intercepteur de radicaux libres NO sur les rendements des produits formés dans un processus bimoléculaire, ceux qui proviennent de réactions radicalaires et ceux qui proviennent de réactions d'ions ou d'autres espèces à courte durée de vie non interceptables par NO.

D'après leur comportement général, on peut classer les produits en deux catégories :

A. *Les hydrocarbures insaturés.* — Comme on peut le voir sur le tableau I, ceux-ci sont formés en majeure partie de produits perhydrogénés et perdeutériés en quantité égale; leurs rendements ont la même valeur, dans la limite de précision des mesures, en présence et en absence de NO.

Les composés insaturés proviennent donc essentiellement de la dissociation directe des molécules excitées et des ions cyclohexane :



$$C_6H_{12}^{*} \rightarrow C_4H_8 + C_2H_4 \quad \text{ou} \quad 2\,C_3H_6, \ldots;$$
$$C_6H_{12}^{+} \rightarrow C_4H_8^{+} + C_2H_4 \quad \text{ou} \quad C_3H_6^{+} + C_3H_6, \ldots$$

ou de la dissociation des molécules excitées résultant de la recombinaison des différentes espèces ioniques avec les électrons libres.

Par ailleurs, la présence d'espèces isotopiques mixtes telles que C_2HD, C_2D_3H et C_3D_5H, dont les rendements restent notables en présence de NO, reflète la contribution de réactions ion-molécule.

B. *L'hydrogène moléculaire et les hydrocarbures saturés.* — Contrairement aux insaturés, ces produits accusent en présence de NO une diminution considérable de leurs rendements, comme le montre le tableau I; en outre, un effet isotopique très important favorise les produits hydrogénés par rapport aux produits deutériés.

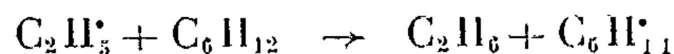
TABLEAU I.

Rendements des produits en molécules par 100 eV *absorbés.*

Produit.	Composition isotopique.	$C_6H_{12} + C_6D_{12}$ (a).	$C_6H_{12} + C_6D_{12}$ + 2,6 % NO.
Acétylène	C_2H_2	$0{,}07_5$	$0{,}09$
	C_2HD	$0{,}03_1$	$0{,}03_0$
	C_2D_2	$0{,}06_5$	$0{,}05_5$
Éthylène	C_2H_4	$0{,}4_5$	$0{,}5_1$
	C_2H_3D	$0{,}2_0$	$0{,}0$
	C_2D_3H	$0{,}04_8$	$0{,}02_9$
	C_2D_4	$0{,}4_6$	$0{,}4_6$
Propylène	C_3H_6	–	$0{,}10_5$
	C_3H_5D	–	–
	$C_3H_3D_3$	–	$0{,}01_5$
	C_3D_5H	–	$0{,}03_0$
	C_3D_6	–	$0{,}12_2$
Hydrogène	H_2	$2{,}1$	$0{,}6_4$
	HD	$0{,}7_5$	$0{,}3_3$
	D_2	$0{,}4_0$	$0{,}3_7$
Méthane	CH_4	$0{,}1_5$	$0{,}03_5$
	CH_3D	$0{,}010_7$	$0{,}009_9$
	CD_3H	$0{,}06$	$0{,}006_0$
	CD_4	$0{,}02_7$	$0{,}02_1$
Éthane	C_2H_6	$0{,}1_5$	$0{,}03_4$
	C_2H_5D	–	$0{,}003$
	$C_2H_3D_3$	$0{,}008_4$	$0{,}000$
	C_2D_5H	$0{,}02_2$	$0{,}007_4$
	C_2D_6	$0{,}01_3$	$0{,}007_7$
Propane	C_3H_8	$0{,}5$	$0{,}04_1$
	C_3H_7D	$0{,}03$	$0{,}010$
	$C_3H_6D_2$	–	$0{,}009$
	$C_3D_5H_3$	$0{,}01_2$	$0{,}000$
	$C_3D_6H_2$	$0{,}03$	$0{,}009$
	C_3D_7H	$0{,}016$	$0{,}008_9$
	C_3D_8	$0{,}021$	$0{,}011$

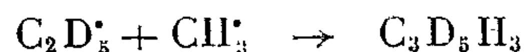
(a) C_6D_{12} Volk, de pureté isotopique mesurée $D/(D + H) = 0{,}994$.

Ces faits témoignent en faveur d'une formation par des réactions radicalaires d'arrachement, telles que :



$$C_2H_5^{\cdot} + C_6H_{12} \rightarrow C_2H_6 + C_6H_{11}^{\cdot}$$

et de recombinaison, telles que :

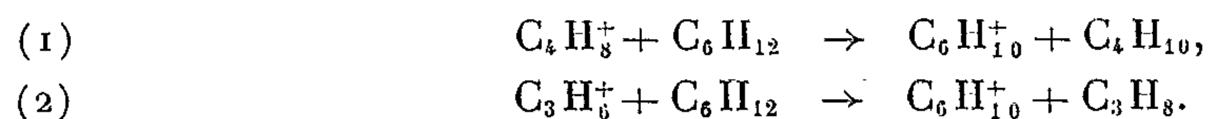


$$C_2D_5^{\cdot} + CH_3^{\cdot} \rightarrow C_3D_5H_3$$

(les radicaux méthyle, éthyle et propyle sont formés en quantités notables au cours de la dissociation des ions $C_6H_{12}^{+}$, comme le montre l'abondance des ions complémentaires $C_5H_9^{+}$, $C_4H_7^{+}$ et $C_3H_5^{+}$ dans le spectre de masse du cyclohexane). L'effet isotopique observé se manifeste déjà, à un moindre degré, quand on compare les rendements en produits saturés dans la radiolyse de C_6H_{12} et de C_6D_{12}; il y a donc superposition de deux effets : formation plus importante de radicaux libres à partir de $C_6H_{12}^{+}$ qu'à partir de $C_6D_{12}^{+}$ et arrachement favorisé de H par rapport à D par ces radicaux. Pour ce dernier effet isotopique, le rapport entre les constantes de vitesse des réactions d'arrachement de H et d'arrachement de D auquel on peut s'attendre peut atteindre un facteur 5 ([2]). Quant au premier effet isotopique (qui, rappelons-le, n'apparaît pas dans la dissociation du cyclohexane en fragments moléculaires), il peut résulter d'un effet cinétique, dû à ce que la fragmentation des ions cyclohexane en radicaux alcoyle implique un transfert d'atome H entre deux atomes de carbone adjacents. Cet effet peut résulter, sous nos conditions de pression, d'une compétition entre la dissociation unimoléculaire des espèces excitées et leur désactivation par collision.

Considérons maintenant les produits saturés persistant en présence de NO. Ils représentent environ 20 % des hydrocarbures saturés et 40 % de l'hydrogène formé; pour l'hydrogène cependant, des expériences séparées ont montré que la concentration de NO utilisée était insuffisante pour capter tous les atomes H de vitesse thermique. Ces produits font apparaître un effet isotopique nettement plus faible que dans la fraction interceptable par NO.

C. *Réactions ion-molécule possibles au cours de la radiolyse.* — Dans une étude par spectrométrie de masse, à 10^{-3} mm de mercure, des réactions ion-molécule dans le cyclohexane, nous n'avons observé que deux ions secondaires, $C_6H_{10}^{+}$ et $C_6H_{11}^{+}$. L'examen du potentiel d'apparition de $C_6H_{10}^{+}$, joint aux considérations énergétiques, conduit aux deux réactions possibles :



(1) $$C_4H_8^{+} + C_6H_{12} \rightarrow C_6H_{10}^{+} + C_4H_{10},$$

(2) $$C_3H_6^{+} + C_6H_{12} \rightarrow C_6H_{10}^{+} + C_3H_8.$$

Des réactions de transfert de H_2^{-} ont déjà été observées par spectrométrie de masse ([3]) et Ausloos et Lias [([1]), *e*] ont récemment mis en évidence de telles réactions dans la radiolyse du *n*-pentane et du cyclopentane en phase gazeuse. Dans notre système, la formation de petites quantités

de $C_3H_6D_2$ et $C_3D_6H_2$ au cours de la radiolyse du mélange C_6H_{12}-C_6D_{12} en présence de NO (*cf.* tableau I) soutient l'hypothèse de la réaction (2).

Le deuxième ion secondaire observé par spectrométrie de masse, $C_6H_{11}^+$, provient normalement de réactions de transfert de H^- du cyclohexane sur les ions fragments pour lesquels ce transfert est énergétiquement favorable. Ces réactions permettent d'expliquer la formation de produits monohydrogénés tels que C_2D_3H, C_2D_5H et C_3D_7H dans la radiolyse des mélanges C_6H_{12}-C_6D_{12} en présence de NO. Nous citerons en exemple :



$$C_3D_7^+ + C_6H_{12} \rightarrow C_3D_7H + C_6H_{11}^+ \quad (4).$$

D'autres réactions ion-molécule, que nous n'avons pas observées dans la source d'ions du spectromètre de masse, peuvent néanmoins jouer un rôle dans la radiolyse sous une pression proche de la pression atmosphérique. Notons cependant que les réactions de transfert de H^+, H^- et H énergétiquement possibles n'intéressent, dans le cas du cyclohexane, que des espèces ioniques mineures dont la contribution à l'ionisation totale dans le spectre de masse ne dépasse pas quelques pour-cent.

(*) Séance du 31 mai 1965.

(1) *a.* R. P. Borkowski et P. J. Ausloos, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 36; *b.* R. P. Borkowski et P. J. Ausloos, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 818; *c.* P. Ausloos, R. Gorden Jr et S. G. Lias, *J. Chem. Phys.*, 40, 1964, p. 1854; *d.* P. Ausloos et R. Gorden Jr, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 1278; *e.* P. Ausloos et S. G. Lias, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 3 962.

(2) K. B. Wiberg, *Chem. Rev.*, 55, 1955, p. 713.

(3) M. S. B. Munson, J. L. Franklin et F. H. Field, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 3 098.

(4) H. H. Carmichael, R. Gorden Jr et P. Ausloos, *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, p. 343.

(*Laboratoire de Chimie physique,*
Physicochimie des Rayonnements,
Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Oxydation et réduction de polyanilines oligomères.* Note (*) de MM. **Marcel Jozefowicz, Georges Belorgey, Liang-Tsé Yu** et **René Buvet** (1), transmise par M. Georges Champetier.

Les propriétés d'oxydoréduction des éméraldines à l'état solide et en solution ont été étudiées en utilisant divers couples oxydoréducteurs en milieu aqueux acide ou basique, ou en milieu d'acide acétique concentré; des paramètres définissant les bilans des réactions d'oxydoréduction, caractéristiques des matériaux étudiés, ont été déterminés.

Nous avons exposé antérieurement [(2), (3)] la préparation et les propriétés acide-base, de formation de complexes et de conductivité des éméraldines. Les résultats obtenus montrent que si la nature des enchaînements carbone-azote, c'est-à-dire le squelette moléculaire, d'un matériau est fixé, une absorption d'eau ou une modification du bilan d'acidité provoquent une variation importante de sa conductivité.

Dans le travail décrit dans la présente Note, nous avons recherché de nouveaux modes d'action sur les polyanilines. Nous avons donc étudié les propriétés oxydoréductrices des éméraldines, en vue de modifier, de façon contrôlée, l'état d'oxydation de ces matériaux et de définir dans le même temps de nouveaux paramètres d'oxydoréduction caractéristiques de la chaîne polymère.

A cet effet, nous avons réalisé plusieurs études de l'oxydation et de la réduction des éméraldines à température ordinaire, en opérant sur des suspensions aqueuses de solide en milieu acide ou basique, ou sur des solutions colloïdales dans l'acide acétique.

Divers agents d'oxydoréduction ont été utilisés : les sels de cérium (IV), les ferricyanures, l'eau oxygénée, les chlorates alcalins et le trichlorure de titane.

L'oxydation par les sels cériques a été effectuée sur des suspensions aqueuses acides de sulfate d'éméraldinium; l'évolution au cours de la réaction de la concentration des ions cérium dans la solution en équilibre avec la suspension a été suivie soit par potentiométrie à courant nul, soit par ampérométrie à potentiel constant (+ 400 mV par rapport à une électrode de référence au calomel). Nous avons retenu en tant que critère d'équilibre la constance de la concentration des sels cériques dans la solution au cours du temps.

Les résultats obtenus montrent (*fig.* 1) que, dans ces conditions, et pour des temps suffisamment longs pouvant varier de quelques secondes à plusieurs heures, il est possible de consommer quantitativement à l'aide d'éméraldine des quantités de cérium (IV) allant jusqu'à 75 méquiv par gramme d'éméraldine base. De plus, si l'on fait varier les quantités de

cérium (IV) de 0,25 à 75 méquiv d'oxydant par gramme d'éméraldine base, il n'est possible de déceler aucune discontinuité de l'évolution des réactions dans le temps qui permette de penser qu'une espèce définie intermédiaire s'est formée au cours de l'oxydation.

Les résultats de l'étude de l'oxydation de l'éméraldine en suspension aqueuse sodique ou potassique normale par les ferricyanures alcalins conduisent à des conclusions identiques. Cette étude a été effectuée dans les mêmes conditions que la précédente : oxydation d'éméraldine solide en suspension par des solutions de ferricyanures, la réaction étant suivie par potentiométrie à courant nul; le domaine d'étude est toutefois ici restreint à des variations de la quantité d'ions ferricyanures réagissant de 0,1 à 7 méquiv d'oxydant par gramme d'éméraldine base.

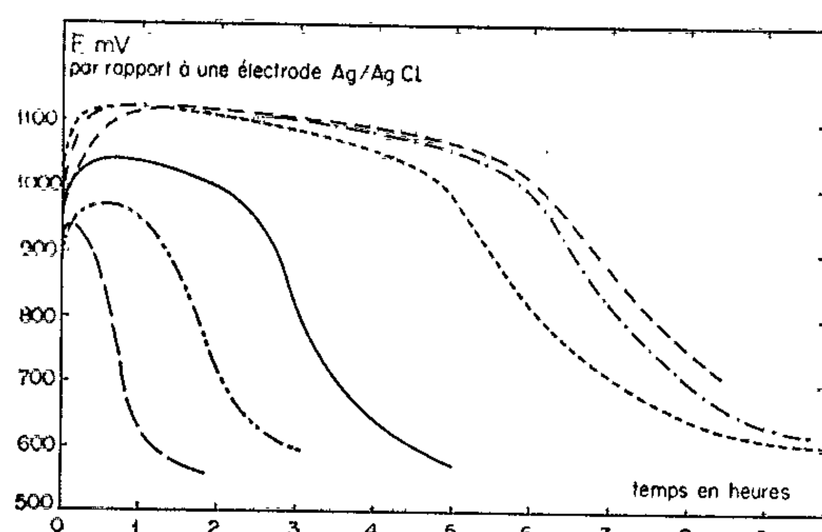


Fig. 1.

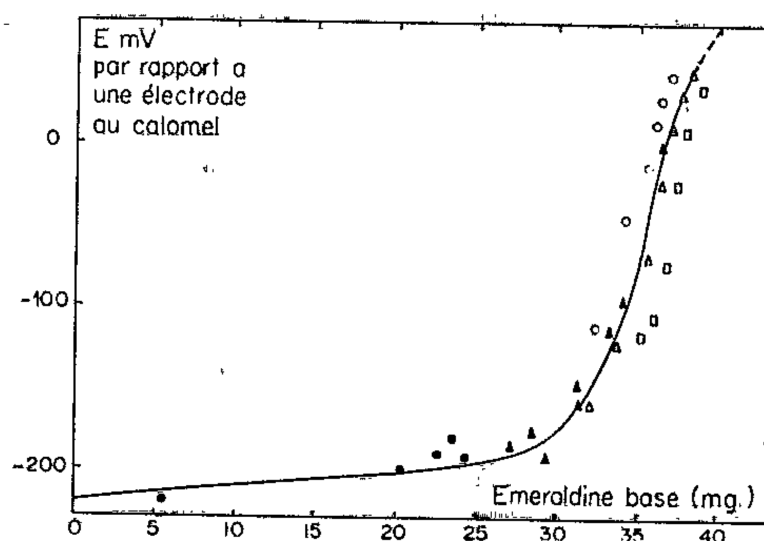


Fig. 3.

Fig. 1. — Évolution du potentiel de 50 ml d'une solution sulfurique normale en équilibre avec une suspension de sulfate d'éméraldine correspondant à 50 mg d'éméraldine base, pour des additions successives de 0,5 ml, de 11,5 à 14 ml, de solution de sulfate de cérium 0,2 N.

Fig. 3. — Études potentiométriques de la réduction, par $TiCl_3$, d'un sulfate d'éméraldine présentant 3 ± 0,2 méquiv d'acidité faible échangeable par gramme d'éméraldine base : variation du potentiel en fonction de la quantité d'éméraldine ajoutée, sous atmosphère d'argon, à 0,182 méquiv de $TiCl_3$ en solution dans 50 ml d'acide sulfurique normal dégazé. La courbe en pointillé indique que dans ce domaine le potentiel n'est pas défini.

Là encore, il a toujours été possible de faire réagir totalement l'oxydant ajouté, sans qu'il soit possible de mettre en évidence aucune discontinuité de l'évolution dans le temps des réactions d'oxydation.

Les études de l'oxydation par l'eau oxygénée des éméraldines en suspension alcaline aqueuse normale ont été effectuées en dosant l'eau oxygénée dans les solutions par ampérométrie à potentiel constant (— 1150 mV par rapport à une électrode au calomel) sur électrode d'or [4].

Elles n'ont pas permis de tirer de conclusions certaines, car les éméraldines solides semblent être, dans ces conditions, des catalyseurs de la dismutation de l'eau oxygénée. Ainsi 1 mg de sulfate d'éméraldine peut

provoquer la dismutation de 0,25 mmoles de H_2O_2 en quelques heures; ceci nous conduit à la conclusion que la vitesse de dismutation est nettement plus grande en présence d'éméraldine ([4]), H_2O_2 se trouvant présent en très grand excès relativement aux divers modes d'oxydation possibles.

Du point de vue de leurs propriétés d'oxydabilité, le comportement des acétates d'éméraldine en solution colloïdale dans l'acide acétique est très différent de celui qu'on peut observer pour les suspensions aqueuses.

L'étude des modifications subies par le spectre de l'éméraldine montre, en effet (*fig.* 2), que dans ces conditions l'oxydation par les chlorates alcalins aboutit à un stade défini, mis en évidence par l'apparition d'un point isobestique pour le faisceau des spectres d'absorption tracé pour des concentrations constantes d'éméraldine de départ et des concentrations variables de chlorate utilisé comme oxydant.

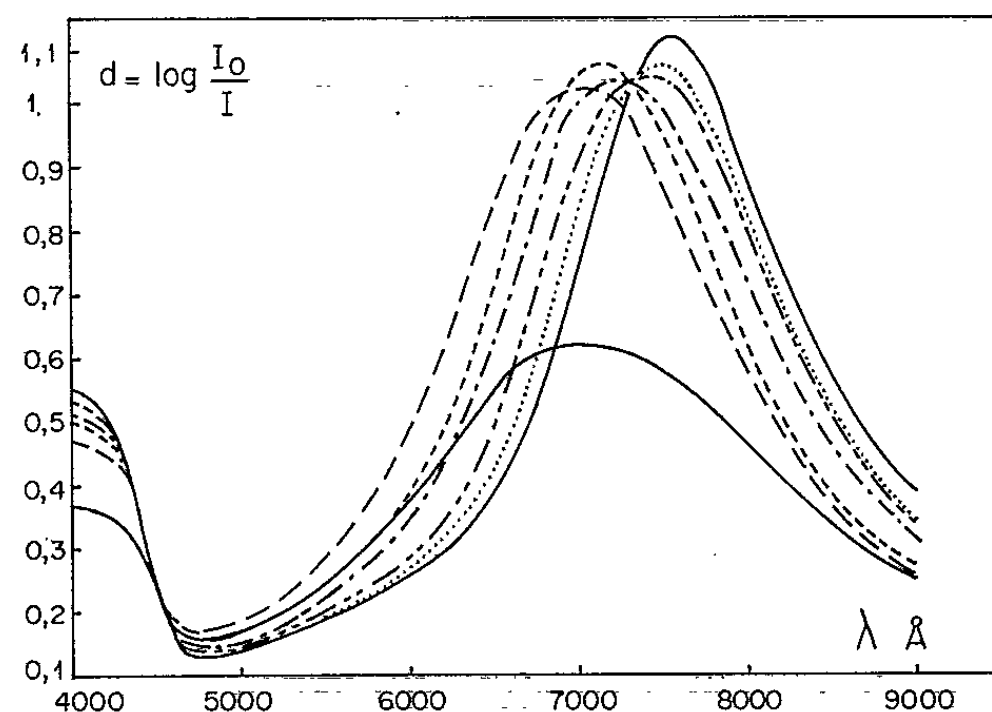


Fig. 2. — Faisceau isobestique des spectres d'absorption de solutions acétiques colloïdales d'acétate d'éméraldine oxydées par les chlorates alcalins, et spectres des produits précipités.

La réaction est cependant lente et n'est pas quantitative, ce qui ne permet pas une détermination précise du nombre d'électrons mis en jeu par cette oxydation de l'éméraldine. L'analyse du faisceau isobestique permet toutefois d'en fixer un ordre de grandeur : 3 ± 1 méquiv d'oxydant par gramme d'éméraldine base sont nécessaires pour cette réaction.

Les études de la réduction de l'éméraldine solide par le trichlorure de titane en milieu acide sulfurique normal à l'abri de l'air ont permis de fixer avec précision un paramètre de bilan de réduction caractéristique du matériau. Elles conduisent en effet à des leucoéméraldines qui constituent des états d'oxydation définis.

Le dosage de l'éméraldine a pu être effectué dans de bonnes conditions par addition de quantités croissantes de sulfate acide d'éméraldine à une solution dégazée titrée de réducteur, en contrôlant par potentiométrie la

consommation du titane (III) et en attendant à chaque fois que l'équilibre soit atteint, ce qui peut demander plusieurs heures (*fig.* 3). Ainsi, par exemple, pour un stock de sulfate acide d'éméraldine donné résultant d'une préparation, possédant 3 ± 0,2 méquiv d'acidité faible par gramme d'éméraldine base, il est nécessaire d'ajouter 5,2 ± 0,2 méquiv réducteurs par gramme d'éméraldine base pour le transformer en son dérivé leuco.

En conclusion, il apparaît que si nous avons pu aboutir en solution acétique à des états d'oxydation définis repérables par leurs propriétés spectrophotométriques, par contre il ne semble pas qu'on puisse mettre en évidence en solution aqueuse de tel stade défini d'oxydation.

En ce qui concerne l'interprétation de ce fait, on peut envisager qu'il est possible d'agir sur une polyaniline par oxydoréduction, soit :

— en modifiant le degré d'oxydation du produit sans modification de la chaîne;

— en modifiant le squelette, en provoquant par oxydation des pontages qui pourraient être, par exemple, de type phénazinique. Il est raisonnable d'admettre que le premier mode d'action est réversible, alors que le second est fondamentalement irréversible.

En phase aqueuse l'expérience semble montrer que l'oxydation serait du second type. La réduction se produirait, par contre, sans modification de squelette.

Dans l'état actuel de l'expérimentation, nous n'avons pas la possibilité de pousser plus avant l'analyse des structures des matériaux résultant de l'oxydation, mais les résultats expérimentaux exposés précédemment et cette discussion mettent en évidence la multiplicité des états qui peuvent être atteints par oxydoréduction des éméraldines.

Par suite, il ne sera possible de comparer différents matériaux du point de vue de leurs propriétés physiques et, en particulier, de leurs conductivités, que si l'on prend en considération les paramètres définissant leurs structures, et notamment des paramètres de bilan d'oxydoréduction.

De tels paramètres peuvent être définis en effectuant le bilan des réactions de réduction en dérivés leuco et il devrait être possible d'établir des corrélations entre les caractéristiques physiques et les paramètres définissant la nature des polyanilines.

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) Ce travail a été effectué avec l'aide de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique.

(2) COSTANTINI, BELORGEY, JOZEFOWICZ et BUVET, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6421.

(3) YU, PETIT, JOZEFOWICZ, BELORGEY et BUVET, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5026.

(4) PALOUS et BUVET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1606.

(*Laboratoire de Chimie générale,*
École Supérieure de Physique et de Chimie,
10, *rue Vauquelin, Paris,* 5e.)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Détermination de la constante d'acidité de polyacides macromoléculaires. Étude de l'acide cellulose-glycolique.* Note (*) de Mme **Marguerite Rinaudo-Duhem** et M. **Jean Rinaudo**, transmise par M. Louis Néel.

Les auteurs proposent une nouvelle méthode pour la détermination de la constante d'acidité des polyacides. Ils opèrent par titrage potentiométrique de solutions aqueuses d'acides cellulose-glycoliques et ils déterminent la constante intrinsèque par extrapolation à force ionique et degré de titrage nuls.

La comparaison des courbes de neutralisation d'un polyacide et d'un monoacide qui a le même pH de demi-neutralisation montre le comportement particulier de l'acide polymère (*fig.* 1); de plus, on note qu'il n'est pas possible de discerner différentes constantes d'acidité correspondant aux n fonctions portées par la chaîne moléculaire.

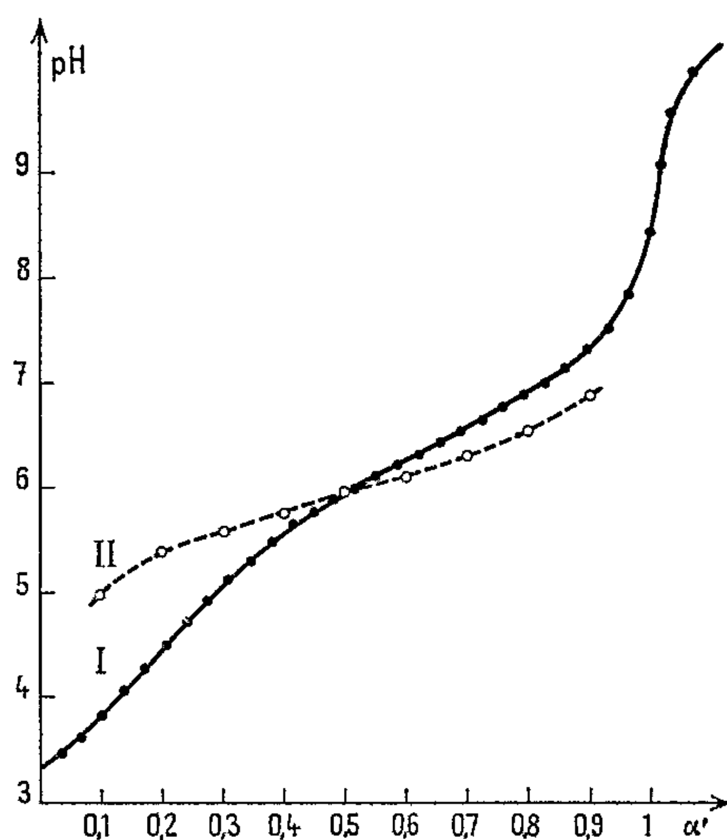


Fig. 1. — Courbes de neutralisation par KOH :
I. d'un acide cellulose-glycolique;
II. d'un monoacide de même pH pour $\alpha' = 0,5$.

La détermination de la constante d'acidité du polyacide à partir des courbes de titrage potentiométrique et en utilisant la relation

$$pK = pH + \log \frac{1 - \alpha'}{\alpha'}$$

conduit à des valeurs du pK qui sont fonction du degré de titrage α'; ceci signifie que les groupements carboxyles ne sont pas indépendants; au cours de la neutralisation, la molécule devient de plus en plus électronégative et la constante d'ionisation diminue de plus en plus.

Pour rendre compte de cette interaction, on peut introduire une fonction $\Phi(\alpha')$ qui s'annule pour $\alpha' = 0$, et telle que

$$pK_0 + \Phi(\alpha') = pH + \log\frac{1-\alpha'}{\alpha'} = pK(\alpha').$$

Les déterminations antérieures des constantes d'acidité K_0 s'effectuaient en prenant la valeur de pK correspondant à $\alpha' = 0$ [(1), (2)]. Cependant on note que les valeurs obtenues varient avec la concentration en acide et la force ionique du milieu; de plus, aux grandes dilutions et pour les degrés de substitution élevés la courbe obtenue pour $pK(\alpha')$ n'est plus linéaire (*fig.* 2); en effet, aux grandes dilutions le degré d'ionisation de

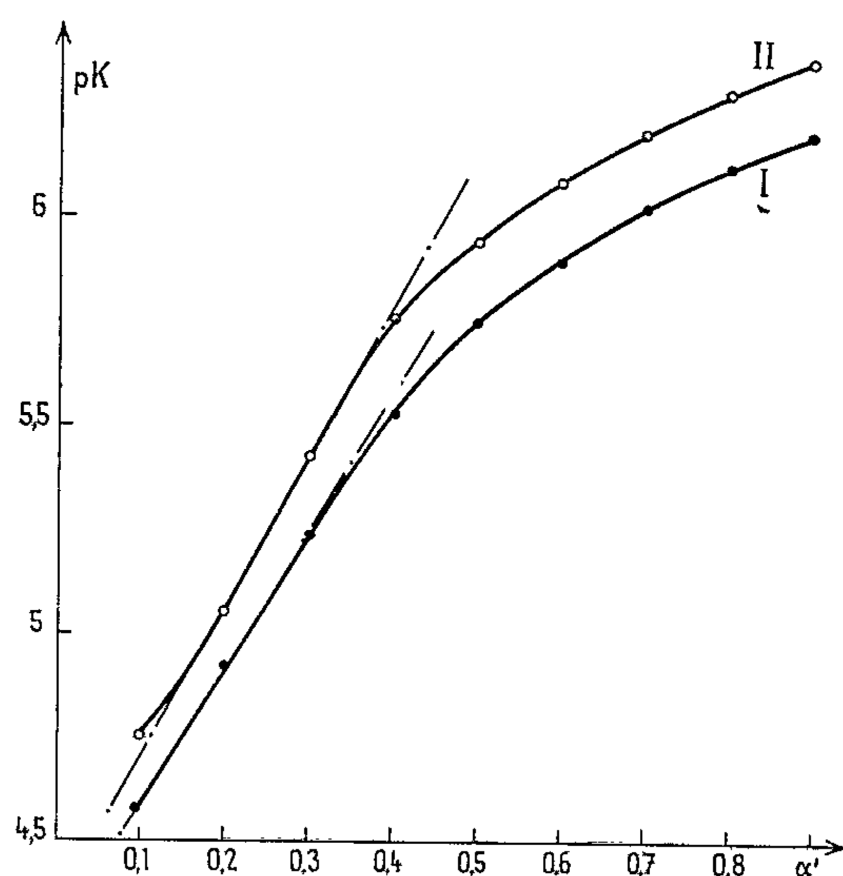


Fig. 2. — $pK = pH + \log(1-\alpha')/\alpha'$ pour un acide cellulose-glycolique aux concentrations 8.10^{-3} équiv. l^{-1} (I) et 4.10^{-3} équiv. l^{-1} (II).

l'acide en solution aqueuse est généralement supérieur à 0,1 et en cours de neutralisation la variation de force ionique est importante; comme nous le montrerons, ce dernier facteur affecte particulièrement les valeurs du pK des acides de haut degré de substitution.

Dans cette étude nous avons essayé de différencier l'influence de la force ionique et du degré de titrage α' sur le pK apparent. Ceci nous a permis de mettre au point une nouvelle méthode de détermination de la constante intrinsèque obtenue par extrapolation à degré de titrage et force ionique nuls.

Nous avons effectué nos mesures à 25°C sur une gamme d'acides cellulose-glycoliques préparés dans notre laboratoire (3). Nous présentons les résultats concernant l'acide dont les caractéristiques sont les suivantes :

— Degré de substitution : 2,77;

— Degré de polymérisation : 250.

a. Variation avec la force ionique. — On se place à α' donné par addition d'hydroxyde de potassium et l'on fait varier la force ionique μ au moyen d'une solution de chlorure de potassium. Le calcul de la force ionique s'effectue en supposant que l'acide polymère se comporte comme un électrolyte monovalent à même concentration équivalente. Nous notons que les valeurs de pK varient beaucoup pour une force ionique inférieure à 10^{-2} et d'autant plus que le degré de titrage α' est élevé (*fig.* 3).

b. Variation avec le degré de titrage. — A partir de la figure 3, on trace la figure 4 en portant les valeurs de pK en fonction de α' à force ionique constante. Pour chaque force ionique, on obtient une droite dont la pente

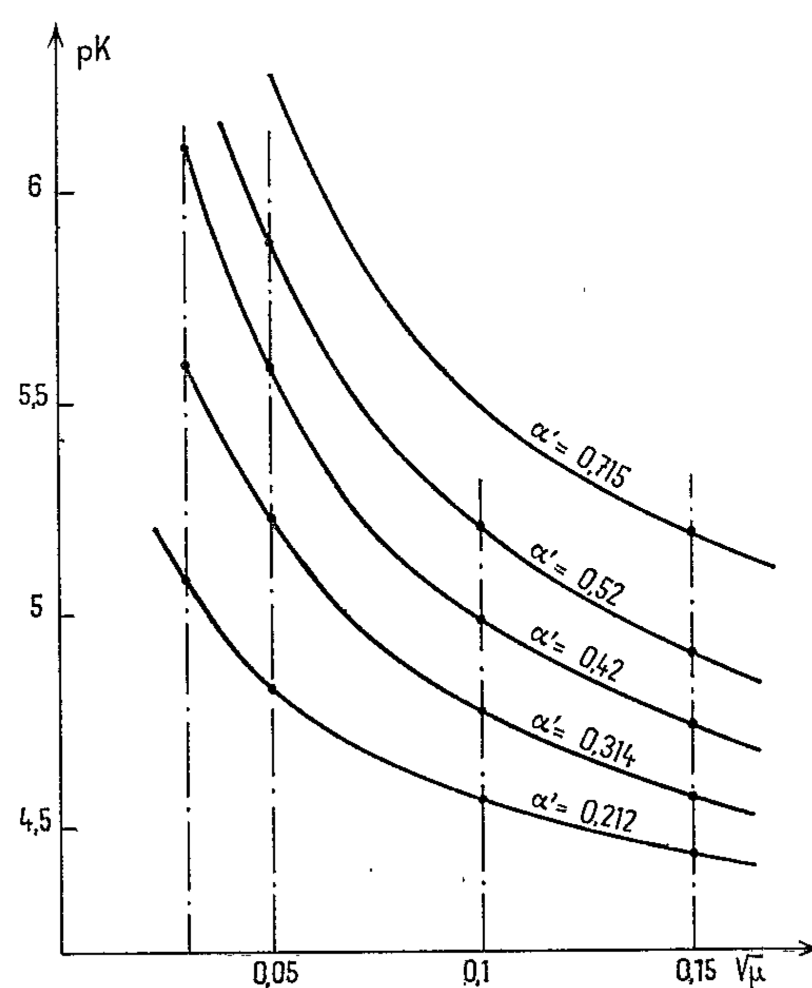


Fig. 3.

est d'autant plus grande que la force ionique est petite et que le degré de substitution est élevé. L'extrapolation est aisée et pour $\alpha' = 0$ on obtient des valeurs pK_0 qui varient avec la force ionique.

La valeur du pK intrinsèque de l'acide cellulose-glycolique s'obtient par la relation

$$pK_{int} = pK_0 + 0{,}505\sqrt{\mu}.$$

c. Influence de la dilution. — Si l'on effectue des dosages potentiométriques à différentes dilutions, les valeurs des pH de demi-neutralisation se placent sur la courbe $pK(\alpha')$ pour la valeur $\alpha' = 0{,}5$ à la force ionique correspondante (*fig.* 3). Ceci prouve que l'acide cellulose-glycolique intervient comme nous l'avons dit précédemment pour la détermination de la force ionique.

La méthode que nous proposons pour la détermination de la constante d'acidité d'un polyacide a donné pour le pK intrinsèque de l'acide cellulose-glycolique de DS 2,77 la valeur de 4,17 ± 0,03 à 25°C.

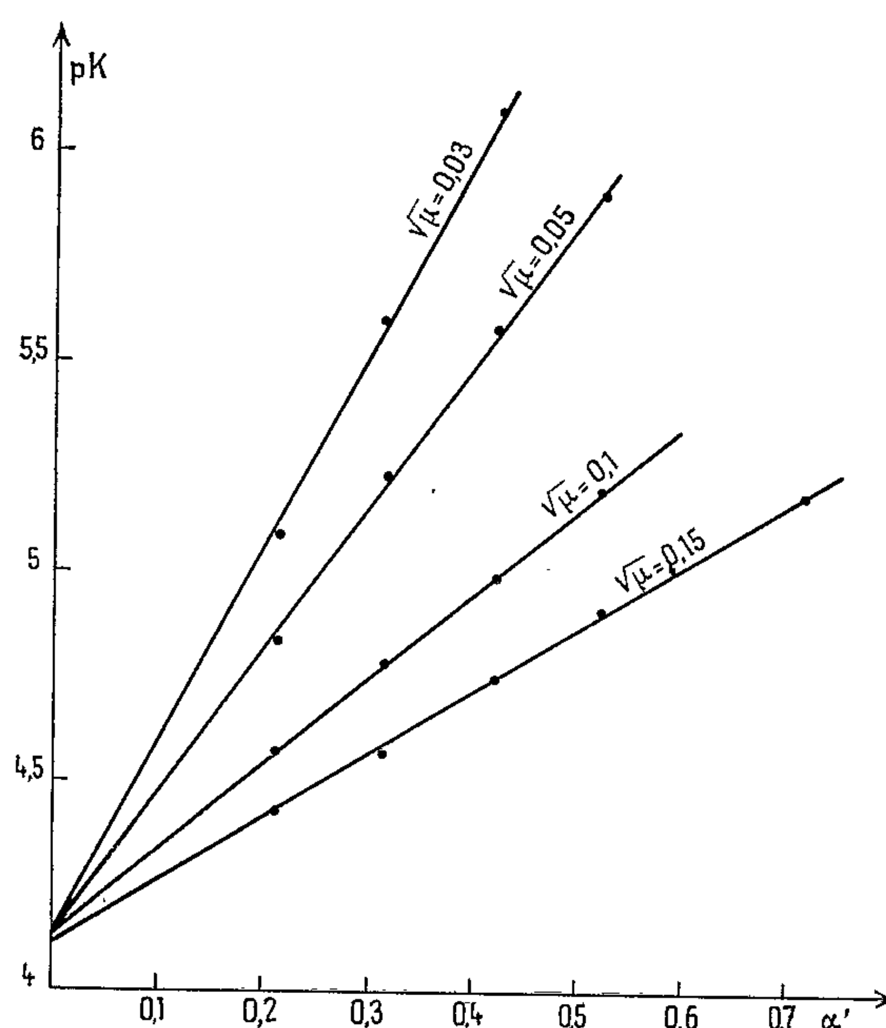


Fig. 4.

Cette méthode originale nécessite de nombreuses mesures mais elle donne sans contestation possible, et avec précision, la valeur de la constante d'acidité intrinsèque de l'acide étudié. De plus, elle peut être appliquée quel que soit le degré de substitution pour les acides cellulose-glycoliques.

(*) Séance du 12 avril 1965.

(1) C. Tanford, *Physical Chemistry of Macromolecules*, John Wiley and Sons, New-York, 1961.

(2) F. H. Chowdhury et S. M. Neale, *J. polym. Sc.*, 1, 1963, p. 2881.

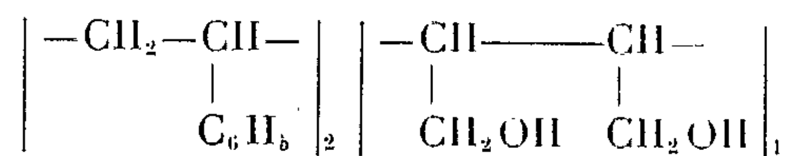
(3) M. Rinaudo-Duhem, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4042.

(*Laboratoire de Chimie papetière, Faculté des Sciences de Grenoble, 44, avenue Félix-Viallet*
et *Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences de Grenoble, rue François-Raoult, Grenoble, Isère.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Contribution à l'étude des polymères avec des séquences de butène-2.3 diol-1.4. Préparation et propriétés du copolymère styrène-butène-2.3* (trans) *diol-1.4*. Note (*) de Mme **Fanny Boyer-Kawenoki**, transmise par M. Georges Champetier.

Obtention du copolyol styrène-butène-2.3 (*trans*) diol-1.4 par réduction du copolyester styrène-fumarate de diéthyle. Données expérimentales. Discussion des résultats.

Le procédé de réduction des groupes ester par l'hydrure double de lithium et d'aluminium ($LiAlH_4$), nous a permis récemment, en partant des copolymères du maléate de diéthyle, de préparer des produits avec deux fonctions alcool successives dans la chaîne moléculaire [(1), (2)]. Ainsi la réduction du copolyester styrène-maléate de diéthyle (2) a conduit au copolyol de composition statistique :



Afin d'obtenir des polyols avec des séquences de diol plus rapprochées, nous avons ensuite tenté la préparation des polyols à partir des polymères contenant du fumarate de diéthyle.

La présente Note concerne les résultats obtenus dans la préparation du copolymère styrène-butène-2.3 (*trans*) diol-1.4. Les expériences réalisées portent sur la copolymérisation du styrène avec du fumarate de diéthyle, sur la réduction du copolyester obtenu, et sur l'étude comparative de quelques propriétés des deux copolymères.

Le copolymère styrène-fumarate de diéthyle est préparé par la copolymérisation en masse du styrène et du fumarate de diéthyle, en proportions molaires 1/1,16 et en présence de 1 % en poids de peroxyde de benzoyle. Le mélange réactionnel est chauffé pendant 18 h, à 60°C; il fournit une masse molle, d'apparence homogène, filmogène, se laissant étirer en filaments. Le produit brut est dissous dans un peu d'acétone, puis additionné d'éther de pétrole (É 50°), jusqu'à séparation d'un dépôt blanc et plastique. Décanté du liquide surnageant, le dépôt est de nouveau traité avec ces mêmes solvant et précipitant, puis lavé à l'éther de pétrole et séché à 60°. On obtient ainsi un produit purifié avec un rendement de 83 % en poids. Sa composition centésimale se rapproche raisonnablement de celle calculée pour le copolyester contenant du styrène et du fumarate de diéthyle dans le rapport 1/1.

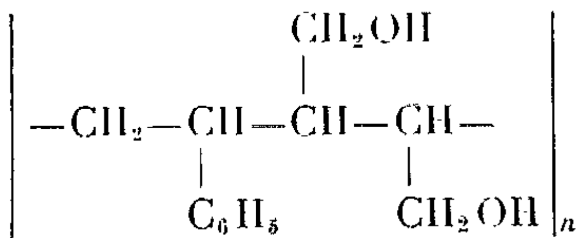
Analyse : Calculé %, C 70,88; H 6,95; trouvé %, C 71,61 et 70,13; H 7,58 et 7,43.

On est tenté d'admettre l'alternance de ces deux monomères dans la chaîne moléculaire. En effet, d'après les rapports des vitesses de réaction : r_1 (styrène) = 0,3 et r_2 (fumarate de diéthyle) = 0,07, déterminés par Lewis et coll. ([3]), la probabilité de former des séquences du même monomère est inférieure à celle de former des séquences alternées.

Le copolymère styrène-butène-2.3 (trans) *diol*-1.4 est obtenu par réduction du copolyester décrit. On opère sur des poids égaux de $LiAlH_4$ et de copolyester, en additionnant lentement, avec agitation, une solution à 5 % de copolyester dans le tétrahydrofuranne, à la suspension de $LiAlH_4$, elle aussi à 5 % dans ce même solvant. La réaction est poursuivie pendant 50 h, dont 13 h à la température du reflux, puis à la température ambiante. Une addition d'acétate d'éthyle décompose alors l'excès de $LiAlH_4$; la bouillie grisâtre qui en résulte est traitée successivement et par petites portions, avec de l'acide chlorhydrique concentré et de l'eau, dans le rapport respectif de 1/5 en volume. Au cours de l'hydrolyse du complexe organométallique ainsi réalisée, le produit de réduction reste en solution dans la phase liquide. Il est précipité par addition d'eau, puis lavé à l'eau et séché sous vide à 55°. On obtient ainsi le produit purifié sous forme de poudre blanche, avec un rendement de 87 %.

Analyse élémentaire : Calculé % (pour le rapport styrène-butènediol 1/1), C 75,00; H 8,33; trouvé %, C 74,69, 74,42, 75,23 et 74,21; H 8,50, 8,20, 8,44 et 8,57.

En respectant l'alternance des motifs admise pour le copolyester, la chaîne moléculaire du copolyol styrène-butène-2.3 (*trans*) diol-1.4 peut ainsi être représentée par



La transformation des groupes ester en alcool ressort d'une manière évidente de la comparaison des spectres d'absorption infrarouge du copolyester et du copolyol (tableau I).

TABLEAU I.

Bandes d'absorption infrarouge caractéristiques des deux copolymères.

Copolymères.	Bandes caractéristiques dans la région de 3 μ.	5,77 μ.	8,65 μ.	9,75 μ.
Styrène-fumarate de diéthyle..........	Néant	Bande importante	Bande importante	Bande moyenne
Styrène-butène-2.3 (*trans*) diol-1.4.....	Bande importante	Néant	Néant	Bande très large

En effet, on constate pour le copolyol, l'apparition d'une bande d'absorption à 3 μ, caractéristique des groupes hydroxyle associés, de même que la disparition des bandes du fumarate de diéthyle à 5,77 et 8,65 μ. La bande très large, à 9,75 μ dans le spectre du copolyol, témoigne de la présence des fonctions alcool primaire. Sa forme est très différente de celle de la bande moyenne qui se manifeste, dans la même région, dans le spectre du copolyester, et qui est attribuable aux vibrations du groupe C—O—C. Les deux copolymères ont des bandes similaires situées vers 13,10 et 14,25 μ, caractéristiques du groupement styrénique.

Nous avons aussi comparé l'action de quelques solvants-types sur les deux copolymères, et constaté que le *copolyester* est soluble dans l'acétone, l'éther éthylique, l'acétate d'éthyle, le benzène, l'alcool benzylique et l'acide acétique. Au contraire, le *copolyol* n'est soluble que dans l'alcool benzylique et l'acide acétique, et il est complètement insoluble dans tous les autres solvants.

Notons enfin que le copolyester se ramollit à 160° et semble fondre à 260°. L'action du chauffage sur le copolyol est un peu différente : il gonfle entre 160 et 190°, et se ramollit fortement à 290°.

La viscosité intrinsèque à 25° :

$$[\eta] = 34 \text{ ml.g}^{-1}$$

est identique pour le copolyester, en solution acétonique, et pour le copolyol en solution dans le mélange d'alcool benzylique avec 38,4 % d'acétone.

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) F. Boyer-Kawenoki, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4015.

(2) F. Boyer-Kawenoki, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4669.

(3) F. M. Lewis et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 1519.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire du Centre National de la Recherche Scientifique, 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude polarographique du sel sodique du nitropropanedial et du 4-nitroisoxazole.* Note de MM. **Pierre Souchay** et **Stéphane Deswarte**, transmise par M. Georges Champetier.

Mécanisme de la réduction de ces composés et étude de leurs transformations en fonction du pH, en particulier dégradation du nitropropanedial en milieu acide et ouverture du cycle isoxazolique à pH > 6. Le premier possède une forme nitrée vraie et non nitronique.

Nous avons vu (1) que le sel sodique de l'ω-nitroacétophénone était un énolate et non un nitronate. Il nous a semblé intéressant d'étudier le nitropropanedial et ses oximes pour savoir si leurs sels, décrits comme nitronates [(2), (3)] possédaient également cette structure, et afin de rechercher l'influence mutuelle des groupements nitré et aldéhyde (ou oxime) lors de la réduction. La dioxime sera décrite ultérieurement. Quant à la monoxime, son comportement est lié à celui du nitroisoxazole dont nous donnerons les caractéristiques essentielles.

A. Sel sodique du nitropropanedial. — 1° *Polarographie.* — De pH 2,5 à 8,0 nous observons une vague de 6,5 F environ dont le $E_{1/2}$ varie de — 0,56 à — 1,05 V, suivie jusque vers pH 5 d'une vague de 2 F dont la hauteur diminue quand le pH croît.

— Au-delà de pH 8,0, son palier est précédé d'un maximum de forme très particulière, dû probablement à des phénomènes d'adsorption dont l'étude est en cours; cette particularité disparaît à mesure que le pH augmente. Dans cette région, la hauteur du palier varie de 6,5 F (pH 8) à 4,5 F (pH 13) et le potentiel de demi-vague de — 1,05 à — 1,13 V.

— Pour des pH < 2,5, nous ne pouvons faire de mesures précises, une réaction de dégradation intervenant.

2° *Réductions électrochimiques.* — Hill et Torrey (2) n'ont pu obtenir de produits définis par réduction chimique. Par polarographie, il était difficile de proposer un mécanisme simple de réduction. Il est vraisemblable que nous sommes en présence de phénomènes d'adsorption; nous pouvons penser aussi que le coefficient de diffusion de ce produit est nettement différent de ceux des dérivés nitrés déjà étudiés (nous aurions un cas semblable à celui du nitrométhane dont la hauteur de la vague en milieu acide est 20 % plus élevée que celle des dérivés nitrés aliphatiques supérieurs).

a. De pH 3,0 à 7,0, le potentiel d'électrolyse est choisi sur le palier de la première vague polarographique (exemples : pH 3,0, E = — 1,00 V; pH 4,7, E = — 1,10 V; pH 5,1, E = — 1,20 V; $c = 5.10^{-3}$ M, $t = 6°C$). La réduction met en jeu 6 électrons, ce qui correspondrait à la réduction du groupement nitré en hydroxylamine (vague anodique en milieu alcalin) et vraisemblablement à la réduction d'une fonction aldéhyde en alcool.

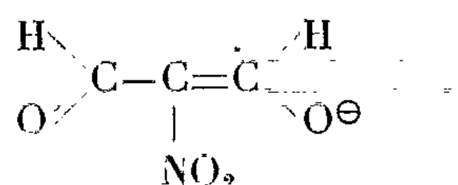
D'ailleurs, si nous réduisons à des potentiels situés à une fraction de hauteur du palier (exemple : pH 3,0, E = — 0,70 V, $c = 5.10^{-3}$ M, $t = 6^{\circ}$C), le processus est à 5 électrons, ce qui s'explique bien si nous réduisons le nitro- en hydroxylamine et formation d'un radical libre suivie d'une dimérisation pinacolique.

Si dans les deux cas nous poursuivons l'électrolyse sur le palier de la seconde vague (exemple : pH 3,0, E = — 1,30 V et pH 5,1, E = — 1,20 V), la réduction se fait avec 2 électrons et correspond à la réduction de l'hydroxylamine en amine (disparition de la vague anodique en milieu alcalin).

b. Pour des pH > 7,0, les réductions se font avec un nombre d'électrons variant de 6 à 4 (exemples : pH 9,8, E = — 1,20 V : 5,5 F; pH 11,3, E = — 1,20 V : 5 F; pH 12,8, E = — 1,40 V : 4 F). Nous avons différents produits de réduction tous hydroxylaminés. Au-delà de pH 12,0, seul le groupement nitré est réductible.

3° *Structure*. — On supposait, jusqu'à présent, que ce sel sodique était un nitronate [(2), (3)]. Plusieurs critères nous permettent de penser que nous sommes en présence d'un énolate comme dans le cas du sel sodique du nitroacétophénone (1). En effet, la persistance, même en milieu très alcalin de la vague polarographique et les électrolyses mettant en jeu 4 électrons à ces pH, nous autorisent à déduire que le groupement nitré ne s'ionise pas et qu'il s'agit donc d'un énolate. D'ailleurs, il n'y a aucun changement dans le spectre ultraviolet (trois maximums d'absorption : 326 mμ : ε = 9 500; 268 mμ : ε = 8 500; 227 mμ : ε = 7 800) et les potentiels de demi-vague sont voisins de ceux de l'énolate du nitroacétophénone.

La structure proposée est donc

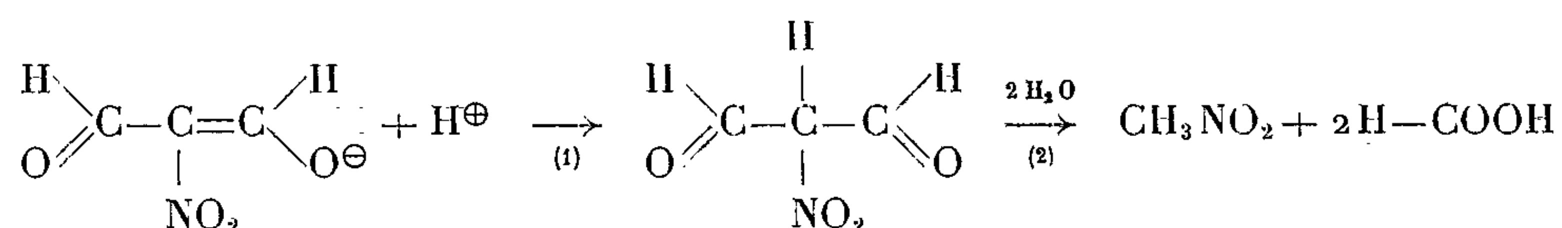


et les vagues polarographiques sont donc attribuées à la réduction du NO_2 et de la fonction aldéhyde de cet énolate.

4° *Dégradation du nitropropanedial*. — Hill et Torrey (2) ont montré que le sel sodique traité par de l'acide chlorhydrique formait du trinitrobenzène et de l'acide formique. Par acidification du sel sodique, nous n'avons pu mettre en évidence la forme libre, et aux concentrations polarographiques, nous n'avons pas trouvé de trinitrobenzène. Dans ces conditions, il se forme quantitativement du nitrométhane et de l'acide formique.

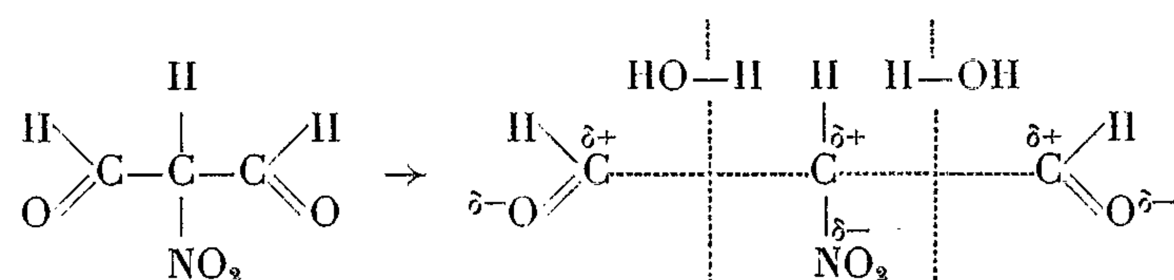
La cinétique de cette réaction a été suivie par spectrophotométrie ultraviolette, elle est d'ordre 1 par rapport au réactif et catalysée par les protons (par exemple à pH 1,96 : $k = 6{,}3.10^{-3}$ mn^{-1} et à pH 1,28 : $k = 3{,}2.10^{-2}$ mn^{-1}; $c = 2.10^{-3}$ M, $t = 21^{\circ}$C). Il est donc raisonnable de penser que c'est le nitropropanedial qui se dégrade, ce qui correspond

au schéma réactionnel :



la réaction (1) étant l'étape déterminante.

Cette hydrolyse est à rapprocher de celle des ω, ω'-halogénonitroacétophénones en acide benzoïque et halogénonitrométhane ([1]). En effet, sur le carbone portant le NO_2, nous avons deux groupements électronégatifs (aldéhyde) qui affaibliraient les liaisons carbone-carbone par formation de charges partielles positives sur les trois carbones :



B. 4-NITROISOXAZOLE. — Ce composé donne une vague d'environ 5,5 F en milieu acide ($E_{1/2}$ varie de —0,14 V, pH 1,4 à —0,48 V, pH 6,4) et deux bandes d'absorption, l'une à 251 mμ (ε = 5 040), l'autre à 218 mμ (ε = 5 000). En milieu alcalin, nous observons une vague dont la hauteur décroît quand le pH augmente, passant ainsi de 6,5 à 4 F (pH 13,0) ($E_{1/2}$ varie de — 1,10 V, pH 9,0 à — 1,16 V, pH 13,0). Le comportement spectral est nettement différent : une bande à 329 mμ (ε = 14 000) et deux épaulements à 237 mμ (ε = 5 600) et à 220 mμ (ε = 10 000). En milieu neutre, nous constatons une évolution en fonction du temps des polarogrammes et des spectres ultraviolets : la vague et les bandes d'absorption observées en milieu acide disparaissent progressivement en donnant naissance à la vague et aux bandes obtenues en milieu alcalin.

Nous avons suivi la cinétique de cette réaction par spectrophotométrie ultraviolette à différents pH (exemple : pH 6,25, 6,75 et 7,03). Son ordre est compris entre 1 et 2, elle croît avec le pH mais pas de façon simple et à pH 9,0 elle est instantanée.

Par élévation du pH, il y a donc un important changement de structure.

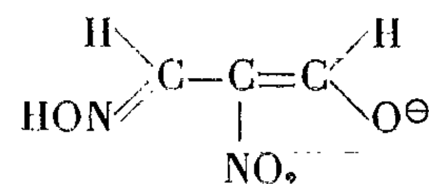
a. En milieu acide, la très grande réductibilité de la substance présente en solution est en faveur d'un NO_2 activé par une double liaison en α. De plus, les spectres sont identiques en milieu acide et dans le méthanol ([4]). Par électrolyses à potentiel contrôlé (exemples : pH 1,5, $c = 5.10^{-3}$ M, $t = 6°C$, E = — 0,50 V) nous trouvons un processus de réduction à 4 électrons, ce qui correspond à la réduction du NO_2 en NHOH.

Nous pouvons donc admettre que nous avons le nitroisoxazole en milieu acide.

La non-concordance des réductions polarographiques et électrolytiques classiques est probablement due à un phénomène analogue à celui décrit à propos du sel sodique du nitropropanedial (coefficient de diffusion anormal).

b. En milieu neutre et alcalin, la vague qui apparaît correspond à une substance moins réductible. Son potentiel de demi-vague est comparable à celui du sel sodique du nitropropanedial. La morphologie des courbes polarographiques est semblable pour ces deux composés. Les résultats des électrolyses à potentiel contrôlé sont analogues (exemples : pH 10,2, E = — 1,30 V : 5,4 F; pH 13,0, E = — 1,40 V : 4 F). Enfin la bande d'absorption à 329 mμ est à rapprocher de celle du composé cité : 326 mμ.

Nous pouvons donc penser que nous avons un corps dont la structure ressemble à celle du composé précédemment décrit, obtenu par ouverture du cycle isoxazolique. Il s'agit encore d'un énolate puisque nous réduisons le NO_2 à tout pH et non d'un nitronate ([5]) :



Il est donc raisonnable de penser que c'est la liaison azote-oxygène du cycle qui est rompue.

(1) S. DESWARTE et J. ARMAND, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3865.

(2) H. HILL et J. TORREY, *Amer. Chem. J.*, 22, 1899, p. 89.

(3) T. ULBRICHT et C. PRICE, *J. Org. Chem.*, 22, 1957, p. 235.

(4) V. BERTINI, A. DE MUNNO, D. TAFURI et P. PINO, *Gaz. Chim. Ital.*, 94, 1964, p. 915.

(5) H. HILL et W. HALE, *Amer. Chem. J.*, 29, 1903, p. 253.

(*Laboratoire de Chimie IV, Faculté des Sciences, 8, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

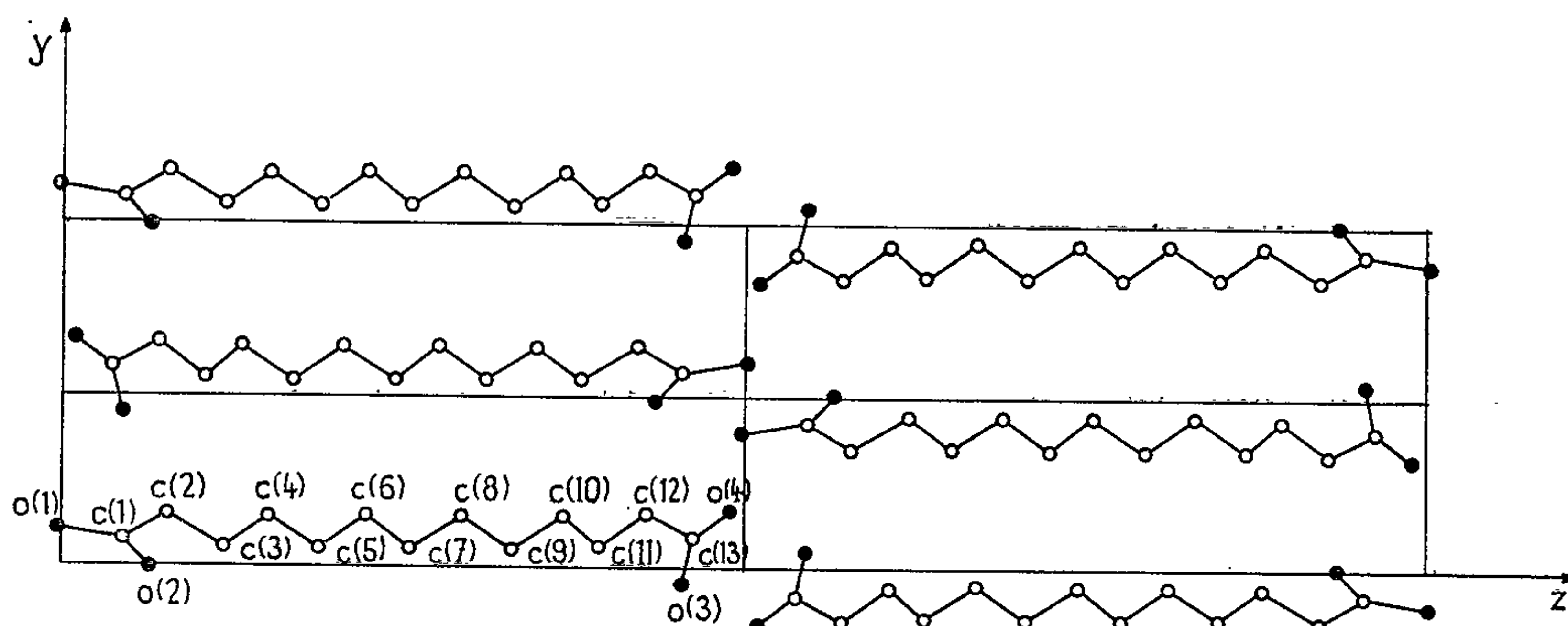
CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de l'acide brassylique* (α). Note (*)
de MM. **Georges Camy, Jacques Housty** et **Michel Hospital**, présentée par M. Jean Wyart.

L'acide brassylique COOH—$(CH_2)_{11}$—COOH fait partie de la série des diacides organiques à nombre impair d'atomes de carbone dont nous proposons d'étudier les propriétés physiques. Nous déterminons actuellement sa structure cristalline afin de la comparer avec celle des acides en C_7, C_9, C_{11} qui le précèdent dans cette série.

Paramètres de la maille monoclinique et groupe spatial :

$$\left.\begin{array}{l} a = 5,59 \pm 0,01 \text{ Å} \\ b = 9,50 \pm 0,02 \text{ Å} \\ c = 37,55 \pm 0,06 \text{ Å} \end{array}\right\} \beta = 135°10'.$$

Groupe spatial : P $2_1/c$ avec 4 molécules par maille.



Projection de la structure suivant l'axe Ox.

Structure cristalline. — 1° *Projection parallèle à* [100]. — L'analyse de la fonction de Patterson de cette projection a permis de déterminer une hypothèse de départ. Après quelques cycles d'affinement le facteur de reliabilité de cette projection s'est fixé à 0,12. Une fonction différence obtenue à l'aide du photosommateur de Von Eller a confirmé la validité de nos résultats.

2° *Affinement tridimensionnel.* — Les diacides de la série ont des structures assez semblables, aussi, avons-nous pu, par comparaison avec l'acide azélaïque (J. Housty, 1964) (1), et par analyse de la fonction de Patterson de la projection $h0l$ déterminer les coordonnées x de chaque atome.

Un premier affinement tridimensionnel a permis de localiser les atomes de carbone et d'oxygène; leurs positions sont données dans le tableau ci-après :

	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.
C_1	0,480	0,075	0,0445
C_2	0,440	0,150	0,0760
C_3	0,545	0,055	0,1200
C_4	0,530	0,145	0,1500
C_5	0,570	0,050	0,1900
C_6	0,570	0,145	0,2240
C_7	0,585	0,050	0,2600
C_8	0,590	0,145	0,2950
C_9	0,600	0,050	0,3280
C_{10}	0,600	0,150	0,3625
C_{11}	0,590	0,060	0,3950
C_{12}	0,600	0,160	0,4290
C_{13}	0,580	0,085	0,4630
$O_{(1)}$	0,240	0,105	−0,0025
$O_{(2)}$	0,700	−0,015	0,0630
$O_{(3)}$	0,190	−0,035	0,4565
$O_{(4)}$	0,595	0,170	0,4900

Nous avons assigné à chaque atome un coefficient d'agitation thermique moyen isotrope : $B = 4\ \text{Å}^2$.

Le coefficient de reliabilité pour les taches de tout l'espace réciproque est actuellement égal à 0,19.

Le travail d'affinement de cette structure se poursuit au Laboratoire pour essayer de préciser les positions des atomes d'hydrogène et les coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes de carbone et d'oxygène.

(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) J. Housty et M. Hospital, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1551.

(*Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de la Faculté des Sciences de Bordeaux,* 351, *cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Systèmes formés entre le séléniure de calcium et les séléniures de terres rares* L_2Se_3. Note (*) de MM. **Sayed Medhi Golabi**, **Jean Flahaut** et **Louis Domange**, présentée par M. Georges Chaudron.

Domaines d'homogénéité formés à partir du séléniure CaSe, cubique type NaCl, par addition de séléniure L_2Se_3 des terres rares (L = Gd à Lu et Y). Ces domaines présentent tout d'abord une structure type NaCl, puis une surstructure cubique de paramètre double de celui du réseau précédent, et enfin une déformation rhomboédrique de la surstructure. Ces trois structures s'établissent les unes à la suite des autres, sans discontinuité, lorsque la teneur en terre rare augmente.

L'étude des systèmes formés entre le sulfure de calcium et les sulfures L_2S_3 des terres rares ([1]) a montré l'existence dans le cas de l'ytterbium et du lutécium de domaines d'homogénéité présentant des surstructures s'établissant les unes à la suite des autres sans discontinuité. Mais ce phénomène se produit sur une étendue relativement faible de compositions, et est assez difficile à étudier de façon précise. Nous avons alors fait porter nos recherches vers les systèmes formés par les séléniures correspondants.

Les diverses compositions de ces systèmes ont été préparées en traitant vers 1200-1300°C dans un courant d'hydrogène sélénié un mélange en proportions convenables de carbonate de calcium desséché et d'oxyde de terre rare calciné. Dans le cas de l'ytterbium cette méthode ne donne pas de bons résultats, car le séléniure Yb_2Se_3 possède une tension de dissociation élevée, qui conduit toujours à la formation d'ions Yb^{2+}, en proportion d'autant plus importante que les produits sont plus riches en calcium. Les diverses compositions de ce système ont été obtenues en chauffant à 1200°C en ampoules scellées soit le mélange des séléniures constituants Yb_2Se_3 et CaSe préalablement préparés de façon indépendante, soit les produits partiellement dissociés obtenus précédemment en y ajoutant un excès de sélénium.

Nous avons tout d'abord constaté que pour les premiers éléments de la série des terres rares, du lanthane au dysprosium, on observe du côté du séléniure de la terre rare un domaine d'homogénéité type Th_3P_4, dont l'étendue ne va jamais jusqu'à la composition CaL_2Se_4. Pour tous ces éléments il n'a pas été possible de mettre en évidence de composé défini correspondant à cette formule [Golabi, Flahaut et Domange ([2])]. Pour les derniers éléments de la série, du gadolinium au lutécium, on observe des domaines d'homogénéité, généralement très étendus, partant du séléniure de calcium. Avec le gadolinium, le domaine d'homogénéité conserve la structure cubique type NaCl du séléniure de calcium et s'arrête à la composition $n = 27$ atomes de gadolinium pour cent.

Avec les éléments suivants, on n'observe le réseau caractéristique du cube à faces centrées type NaCl que pour les compositions riches en CaSe. Lorsque la teneur n en atomes de terre rare atteint 10 à 15 % du nombre

total d'atomes métalliques, on voit apparaître progressivement des raies supplémentaires sur les diffractogrammes de rayons X, tandis que le paramètre continue à varier régulièrement en fonction de la composition. Ces raies s'interprètent toutes dans un réseau cubique de paramètre double du précédent.

Enfin, pour une composition n généralement voisine de 30 atomes d'ytterbium pour 100 atomes métalliques, les raies des diffractogrammes se divisent en deux ou plusieurs raies qui s'écartent progressivement les unes des autres jusqu'à la composition CaL_2Se_4 ($n = 66,6$). A partir de ce moment, les raies suivent un mouvement inverse, puis la solution solide cesse assez rapidement (entre $n = 75$ et 80). Ce dernier aspect des diffracto-

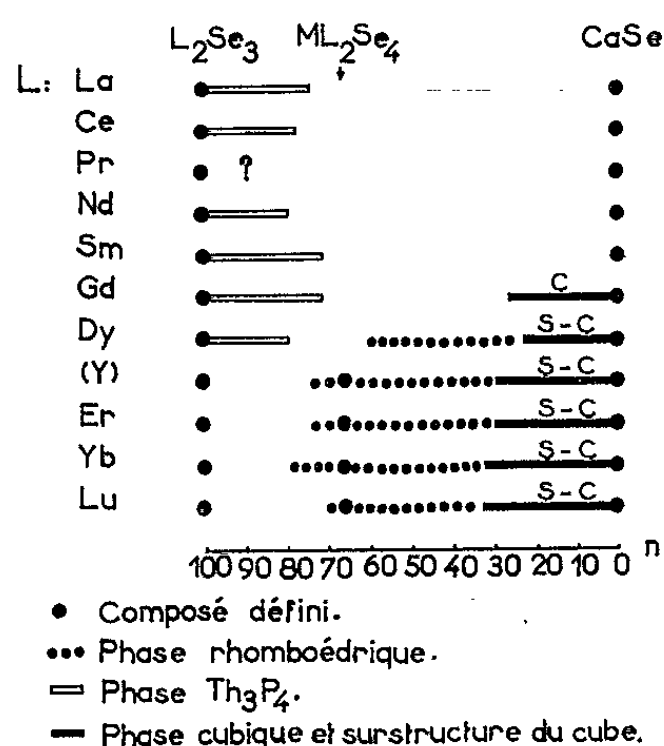


Fig. 1. — Étendues comparées des solutions solides dans les systèmes $CaSe\text{-}L_2Se_3$.

grammes s'interprète complètement à l'aide d'un réseau rhomboédrique, provenant de la déformation du réseau de la surstructure cubique, par suite du raccourcissement simultané de deux des axes ternaires du cube. Le graphique de la figure 1 illustre l'étendue et la nature des différentes structures observées dans les domaines d'homogénéité. Les figures 2, 3, 4 et 5 représentent les variations des paramètres observées dans les quatre principaux domaines d'homogénéité. Pour représenter sur un même graphique les trois structures nous faisons appel aux conventions suivantes :

— pour le réseau cubique à faces centrées d'arête a, nous utilisons la grandeur $a\sqrt{2}$, diagonale des faces;

— pour la surstructure cubique, d'arête $a' = 2a$, nous utilisons la grandeur $a'\sqrt{2}/2$, demi-diagonale des faces;

— pour le rhomboèdre d'arête l et d'angle α, nous utilisons la longueur de cette arête, et celle r de la petite diagonale des faces ($r = 2l\sin\alpha/2$).

Quand le rhomboèdre est inscrit dans un cube à faces centrées d'arête $a' = 2a$, on a $r = l = a\sqrt{2} = a'\sqrt{2}/2$.

On a également figuré sur les graphiques la variation du volume en fonction de la composition, qui est toujours parfaitement rectiligne. Pour illustrer ceci, nous avons choisi de prendre le volume du rhomboèdre, et les volumes qui en dérivent géométriquement dans les réseaux cubiques (soit $2a^3$ pour le réseau type NaCl, et $a'^3/4$ pour la surstructure).

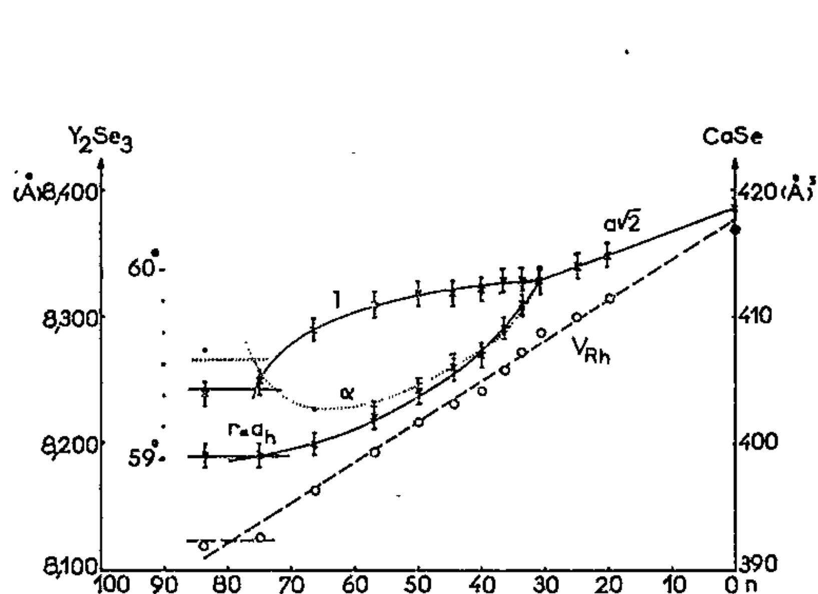


Fig. 2.

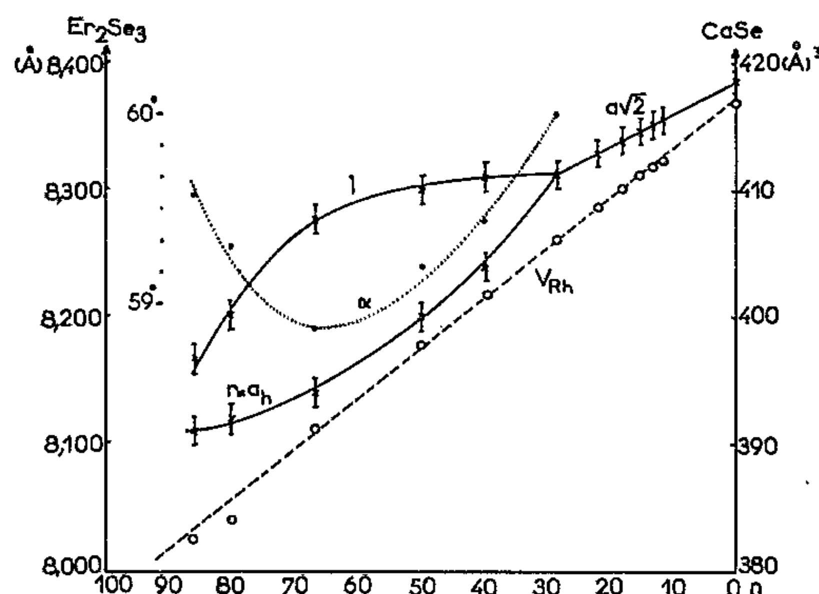


Fig. 3.

Fig. 2. — Système CaSe-Y_2Se_3.
Fig. 3. — Système CaSe-Er_2Se_3.

Étant données les relations géométriques qui existent entre les trois structures, on peut en déduire qu'aux quatre positions de la maille du réseau cubique à faces centrées type NaCl, vont correspondre 32 positions dans la maille de la surstructure cubique et 8 positions dans le rhomboèdre.

La comparaison des masses spécifiques calculées avec les valeurs mesurées établit que, pour toutes les compositions des domaines d'homogénéité, les atomes de sélénium occupent intégralement tous les sites du réseau précédemment défini, et que par conséquent le réseau des cations est lacunaire.

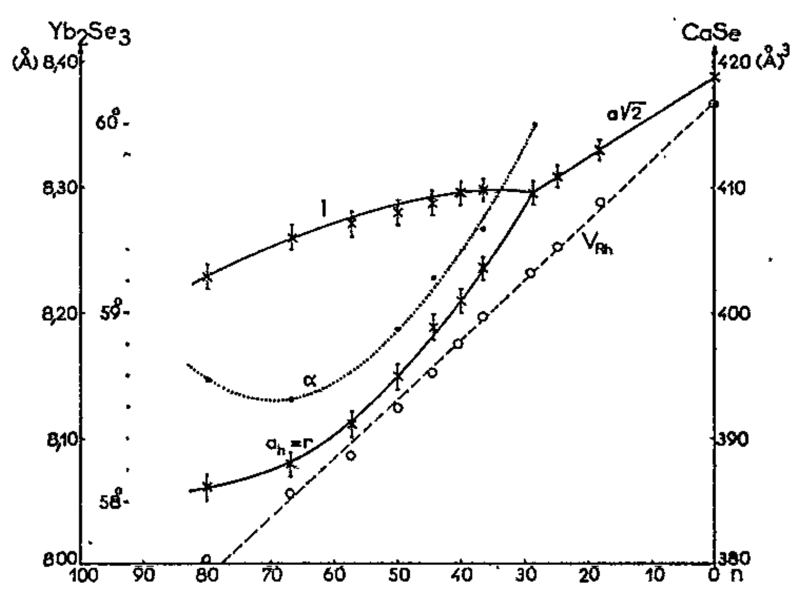


Fig. 4.

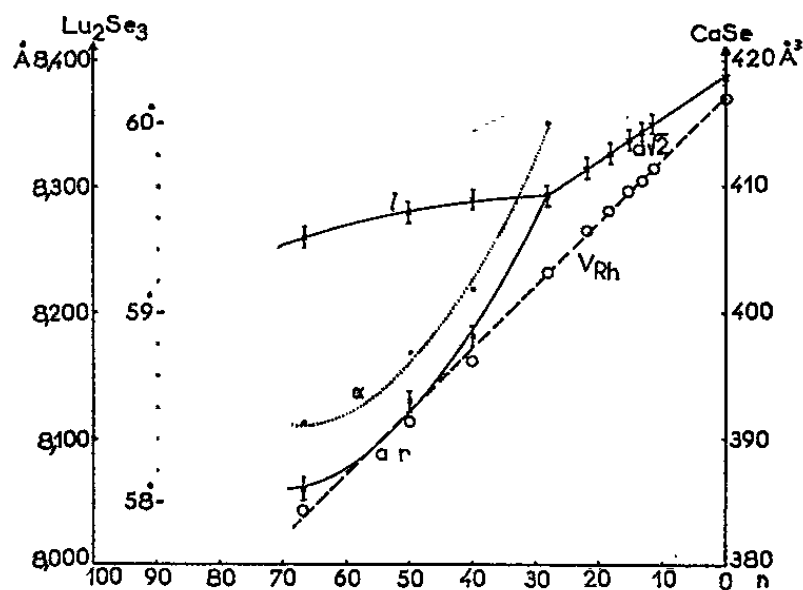


Fig. 5.

Fig. 4. — Système CaSe-Yb_2Se_3.
Fig. 5. — Système CaSe-Lu_2Se_3.

La composition CaL_2Se_4, correspond à un minimum dans la valeur de l'angle α du réseau rhomboédrique (*fig.* 2 à 5), et est en quelque sorte individualisée par cet extrémum. Ceci nous autorise à extraire les

composés CaL_2Se_4 de leur domaine d'homogénéité, et à les décrire de façon particulière (tableau I). Les masses spécifiques sont calculées, en accord avec ce qui a été dit plus haut, en plaçant deux molécules CaL_2Se_4 par maille rhomboédrique.

TABLEAU I.

Paramètres du réseau rhomboédrique et masses spécifiques correspondant à la composition CaL_2Se_4.

	Paramètres.		Volume	Masses spécifiques (g/cm³)	
	(Å).		(Å³).	calculées.	mesurées.
CaY_2Se_4	8,29	59° 16′	396,4	4,47	4,43
$CaHo_2Se_4$	8,30	59 02	396,0	5,75	–
$CaEr_2Se_4$	8,28	58 54	391,1	5,86	5,75
$CaTm_2Se_4$	8,27	58 42	388,5	5,93	–
$CaYb_2Se_4$	8,264	58 31	385,8	6,04	5,82
$CaLu_2Se_4$	8,261	58 24	384,1	6,10	–

On note que la déformation rhomboédrique s'accentue de l'holmium au lutécium, en accord avec le fait que l'écart des rayons ioniques existant entre le calcium et la terre rare augmente simultanément. (Pour le cube, $\alpha = 60°$.)

(*) Séance du 26 avril 1965.

([1]) Mme M. PATRIE, J. FLAHAUT et L. DOMANGE, *Revue des Hautes températures et Réfractaires*, 1965.

([2]) S. M. GOLABI, J. FLAHAUT et L. DOMANGE, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 820.

(*Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté de Pharmacie*, 4, *avenue de l'Observatoire*, *Paris*, 6e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des points de solidification des oxydes et des chromites de terres rares.* Note (*) de M. **Marc Foëx**, présentée par M. Georges Chaudron.

D'après les mesures effectuées, les points de solidification des sesquioxydes de terres rares R_2O_3 se situent entre 2 300°C (La_2O_3) et 2 420°C (Yb_2O_3) ou 2 435°C (Y_2O_3). Le chromite de lanthane, $LaCrO_3$ se solidifie vers 2 500°C, les autres chromites de terres rares $RCrO_3$ étant d'autant moins réfractaires qu'on avance plus dans la série.

Les produits sont traités avec un four solaire de 2 kW, en présence d'air, à l'intérieur de capacités métalliques tournantes réfrigérées (volume : 10 à 25 cm^3), de manière à obtenir par centrifugation la formation d'une cavité d'assez grande profondeur au sein même de la masse fondue [(1), (2)]. On procède aux mesures au moyen d'un pyromètre optique à cellule de césium, muni d'un filtre interférentiel (0,81 μ), en visant le fond de la cavité, après avoir occulté rapidement le rayonnement solaire au moyen d'un écran. Le pyromètre est étalonné en prenant comme base de comparaison le point de solidification de l'alumine (2 042°C).

Les points de fusion des sesquioxydes de terres rares ont fait l'objet d'un certain nombre de travaux antérieurs [(3) à (10)]. Les valeurs proposées

Tableau I.

Point de fusion des sesquioxydes de terres rares.

Oxyde.	Auteurs.	Point de fusion (°C).
La_2O_3	Wartenberg et Reusch (3)	2 307
	Lambertson et Gunzel (4)	2 210 ± 20
	Sata et Kiyoura (5)	2 304 ± 2
Nd_2O_3	Lambertson et Gunzel (4)	2 272 ± 20
Sm_2O_3	Wisnyi et Pijanowski (6)	2 300 ± 50
	Curtis et Johnson (7)	2 350 ± 50
Eu_2O_3	Wisnyi et Pijanowski (6)	2 050 ± 30
	Schneider (8)	2 240 ± 10
Gd_2O_3	Wisnyi et Pijanowski (6)	2 330 ± 20
	Curtis et Johnson (7)	2 350 ± 50
Dy_2O_3	Wisnyi et Pijanowski (6)	2 340 ± 10
Y_2O_3	Ruff (9)	2 415
	Ruff et Lauschke (10)	2 410
	Sata et Kiyoura (5)	2 376 ± 5

groupées dans le tableau ci-dessus, sont pour la plupart comprises entre 2 200 et 2 400°C.

Les oxydes de terres rares à 99,9 % utilisés, contiennent comme impuretés principales d'autres terres rares. La présence de ces impuretés ne

modifie pas sensiblement les résultats obtenus. Différents essais nous ont en effet montré que les valeurs des points de solidification observées étaient sensiblement les mêmes avec des produits à 99,9 et 99 %.

Les courbes température-temps obtenues lors du refroidissement des oxydes de terbium, dysprosium et holmium, préalablement fondus au four solaire, ont été publiées récemment [11].

On a représenté (*fig.* 1) les températures de solidification des sesquioxydes de terres rares en fonction du numéro atomique de l'élément correspondant

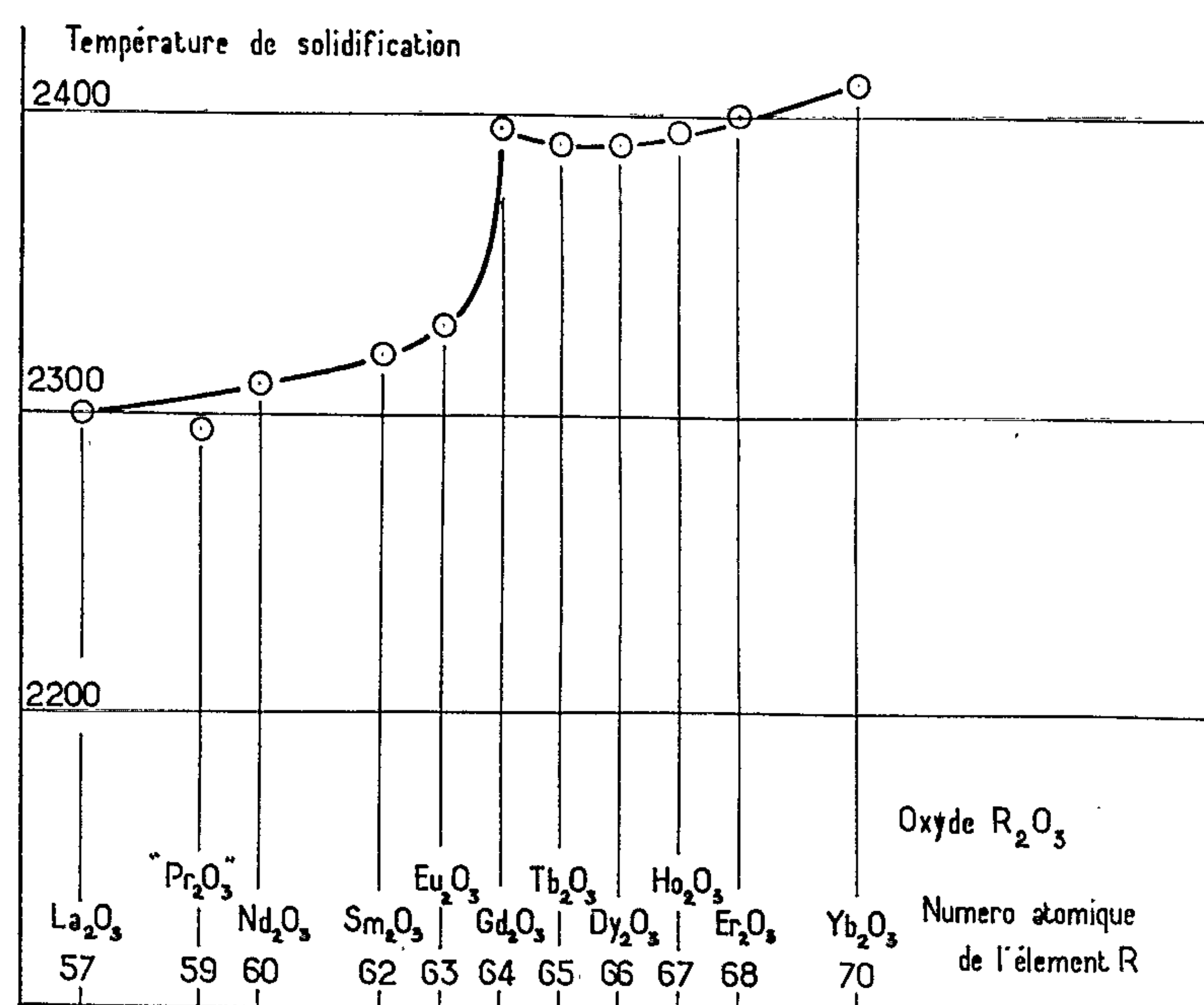


Fig. 1. — Températures de solidification des sesquioxydes de terres rares en fonction du numéro atomique de l'élément R correspondant.

à chaque oxyde. Les points de solidification s'élèvent lentement lorsqu'on passe de La_2O_3 à Eu_2O_3 ; la valeur un peu plus faible trouvée pour l'oxyde de praséodyme correspondant probablement à la non-stœchiométrie de cet oxyde, qui même à l'état fondu contient un peu plus d'oxygène que Pr_2O_3. Après une brusque montée au niveau de Gd_2O_3, les valeurs observées n'évoluent ensuite qu'assez lentement. On note toutefois une réfractairité légèrement croissante en fin de série.

Le sesquioxyde d'yttrium présente un point de solidification (2435°C) un peu plus élevé que celui observé pour les autres sesquioxydes de terres rares. Cet oxyde ne semble donc pas se situer, à ce point de vue, à sa place habituelle dans le groupe yttrique, c'est-à-dire à côté de Ho_2O_3.

Les oxydes de thulium et de lutétium, trop rares, n'ont pas été étudiés par cette méthode, non plus que le sesquioxyde de cérium Ce_2O_3 qui devrait être traité en l'absence d'air, ou mieux sous hydrogène.

Il est difficile de mesurer correctement le point de solidification du bioxyde de cérium CeO_2 par suite de la très forte volatilité de cet oxyde au voisinage de sa fusion. Afin de limiter dans ce cas l'effet perturbateur des vapeurs, on procède à une introduction d'air à travers l'orifice de

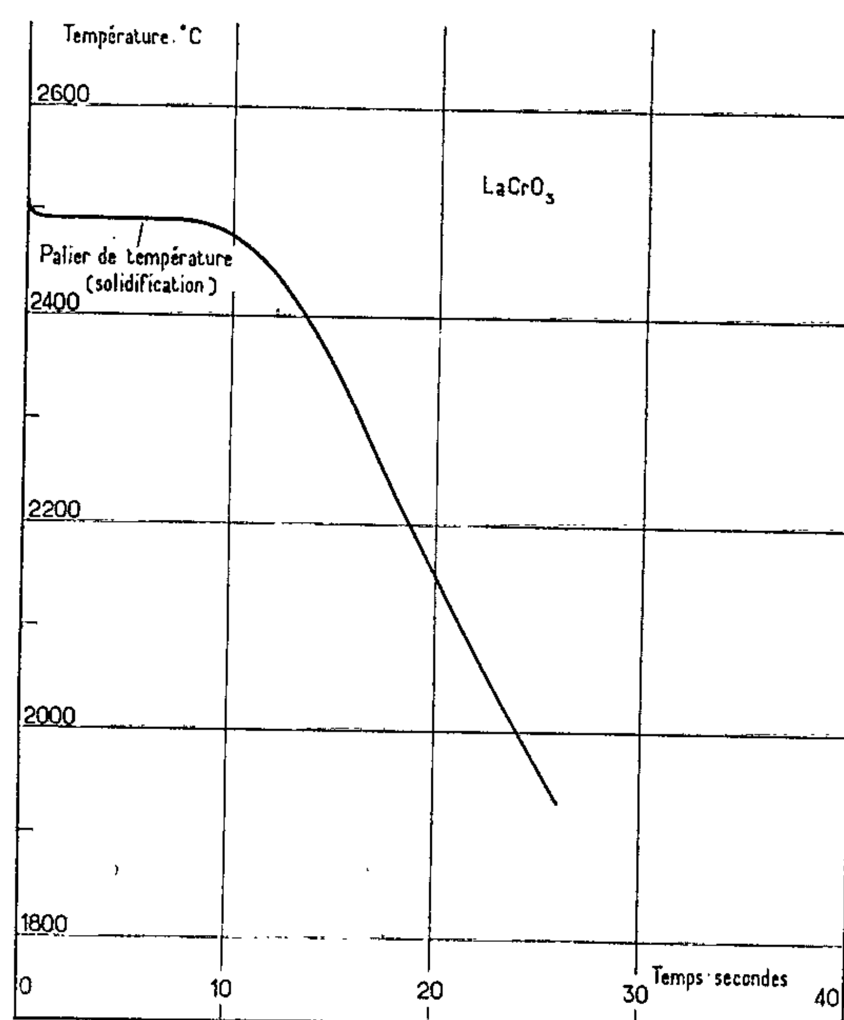


Fig. 2. — Courbe température-temps montrant la solidification du chromite de lanthane.

visée pyrométrique placé devant le produit fondu. La température de solidification approximative ainsi observée est voisine de 2 480°C.

Les chromites de terres rares étudiés ([12]), ont été préparés par fusion des différents sesquioxydes de terres rares avec une proportion convenable de sesquioxyde de chrome.

Les courbes de solidification présentent toutes des paliers très nets ressemblant à celui représenté sur la figure 2 pour le chromite de lanthane.

Contrairement à ce qu'on observe dans le cas des oxydes, le point de solidification des chromites décroît avec le numéro atomique de l'élément rare correspondant. Le chromite le plus réfractaire de la série, celui de lanthane, se solidifie à près de 2 500°C. On note ensuite une diminution d'abord assez rapide, puis plus lente, de la réfractairité en fonction du numéro atomique de l'élément rare considéré (*fig.* 3). La courbe obtenue présente une inflexion très accusée au niveau du chromite de gadolinium.

Le chromite d'yttrium $YCrO_3$ se solidifie vers 2 340°C à peu près à la même température que les chromites de dysprosium et d'holmium.

La méthode utilisée convient particulièrement bien pour l'étude des

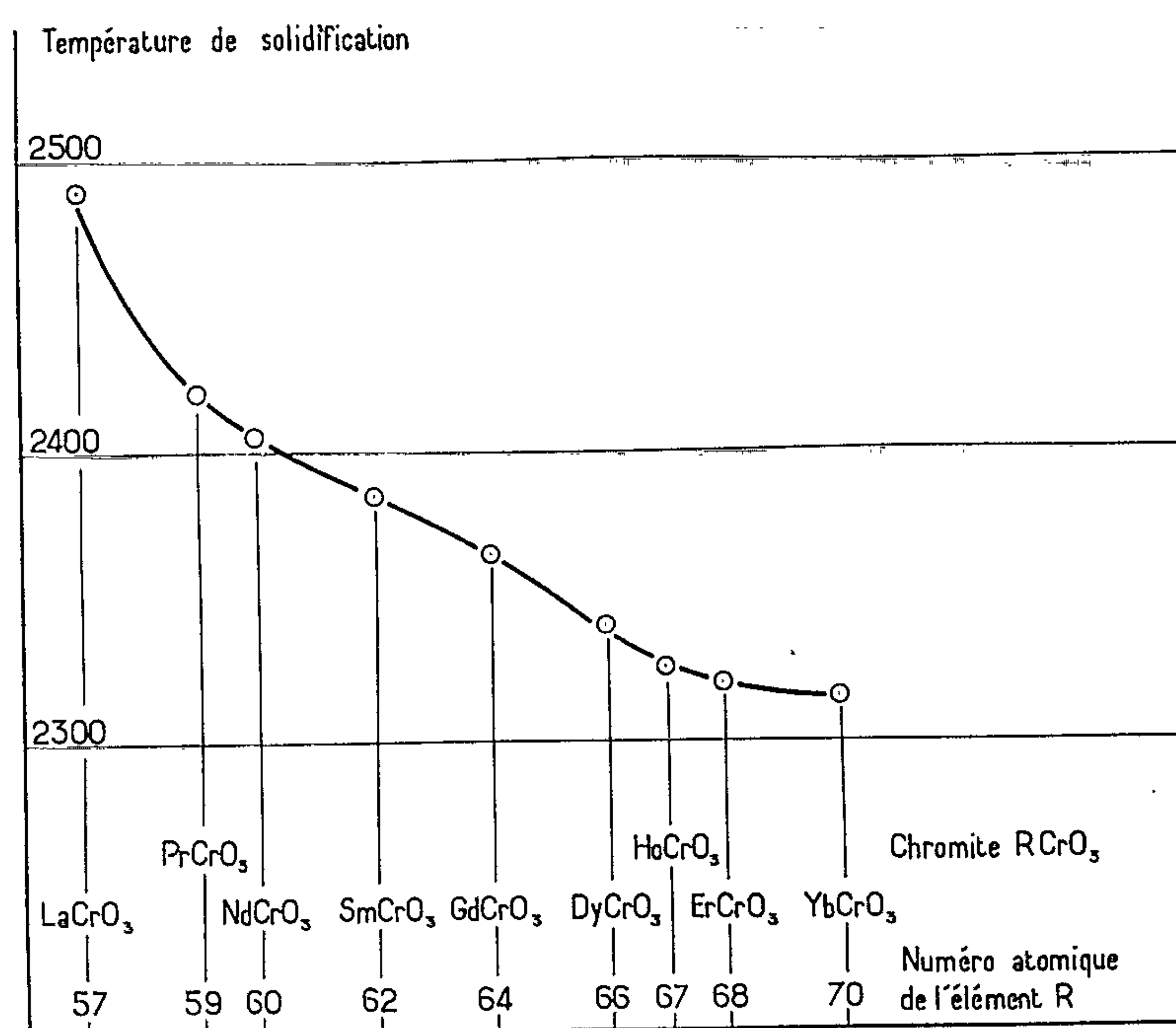


Fig. 3. — Températures de solidification des chromites de terres rares $RCrO_3$, en fonction du numéro atomique de l'élément R correspondant.

chromites de terres rares. La rapidité des opérations permet en effet d'éviter une modification sensible de la composition en cours d'opération, par suite de la forte volatilité de l'oxyde de chrome.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) M. Foëx, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 137.
(2) M. Foëx, *J. Solar Energy*, 9, 1965, p. 61.
(3) H. von Wartenberg et H. J. Reusch, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 207, 1932, p. 5.
(4) W. A. Lambertson et F. H. Gunzel Jr., *A. N. L.*, U. S. A. E. C. Publ., A. E. C. D.-3465, 1952, p. 1.
(5) T. Sata et R. Kiyoura, *Bulletin Tokyo Inst. of Technology*, 58, 1963, p. 39.
(6) L. G. Wisnyi et S. Pijanowski, *Metal Rept. of Tech. Dept.*, mars, avril, mai, U. S. A. E. C. Publ., Kapl. 1564, 1956, p. 19.
(7) C. E. Curtis et J. R. Johnson, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 40, 1957, p. 15.
(8) S. J. Schneider, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 46, 1963, p. 355.
(9) O. Ruff, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 82, 1913, p. 373.
(10) O. Ruff et G. Lauschke, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 97, 1916, p. 73.
(11) M. Foëx, J. P. Traverse et J. P. Coutures, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3670.
(12) S. Quezel Ambrunaz et M. Mareschal, *Bull. Soc. franç. Minér.*, 86, 1965, p. 204.

(Laboratoire des Ultra-Réfractaires du Centre National de la Recherche Scientifique, Montlouis, Pyrénées-Orientales.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques dérivés cyclobutaniques disubstitués*-1.2 cis *et* trans. Note (*) de M. **René Gelin**, Mme **Suzanne Gelin** et M. **Christian Boutin**, présentée par M. Marcel Delépine.

A partir des acides carbéthoxy-2 cyclobutane carboxyliques *cis* et *trans*, divers composés cyclobutaniques substitués en 1-2 ont été synthétisés. La structure et l'épimérisation en ont été étudiées.

L'acide carbéthoxy-2 cyclobutanecarboxylique-1 *cis* (I_c) a été préparé par action de l'alcool absolu sur l'anhydride de l'acide cyclobutane-dicarboxylique-1.2 obtenu selon Perkin ([1]). L'acide carbéthoxy-2 cyclobutanecarboxylique-1 *trans* (I_t) a été synthétisé par saponification partielle par la potasse alcoolique à froid du cyclobutanedicarboxylate-1.2 d'éthyle *trans*, isolé selon Buchman ([2]). L'hydrolyse partielle des diesters *cis* et *trans* fait actuellement l'objet d'une étude particulière.

La dégradation d'Hunsdiecker, modifiée par Meek et Osuga ([3]) de (I_c) ou de (I_t) donne le bromo-2 carbéthoxy-1 cyclobutane (II) renfermant 40 % de la forme *cis* et 60 % de la forme *trans*.

L'acide (I_c) traité par le chlorure de thionyle à 80° durant 2 h conduit avec un rendement de 92 % à un chlorure d'acide contenant 15 % de *trans*. Avec un chauffage de 5 h le rendement tombe à 60 % et le chlorure obtenu possède 25 % de *trans*. L'action du chlorure d'oxalyle à froid sur l'acide (I_c) permet l'obtention du chlorure de carbéthoxy-2 cyclobutane carbonyle-1 *cis* pur (III_c). Le chlorure de carbéthoxy-2 cyclobutane carbonyle-1 *trans* (III_t) s'obtient par action du chlorure de thionyle sur l'acide *trans*.

La réduction des chlorures (III_c) et (III_t) par $NaBH_4$, dans le dioxanne ([4]) donne les carbéthoxy-1 hydroxyméthyl-2 cyclobutanes *cis* et *trans* [(IV_c) et (IV_t)] sans épimérisation.

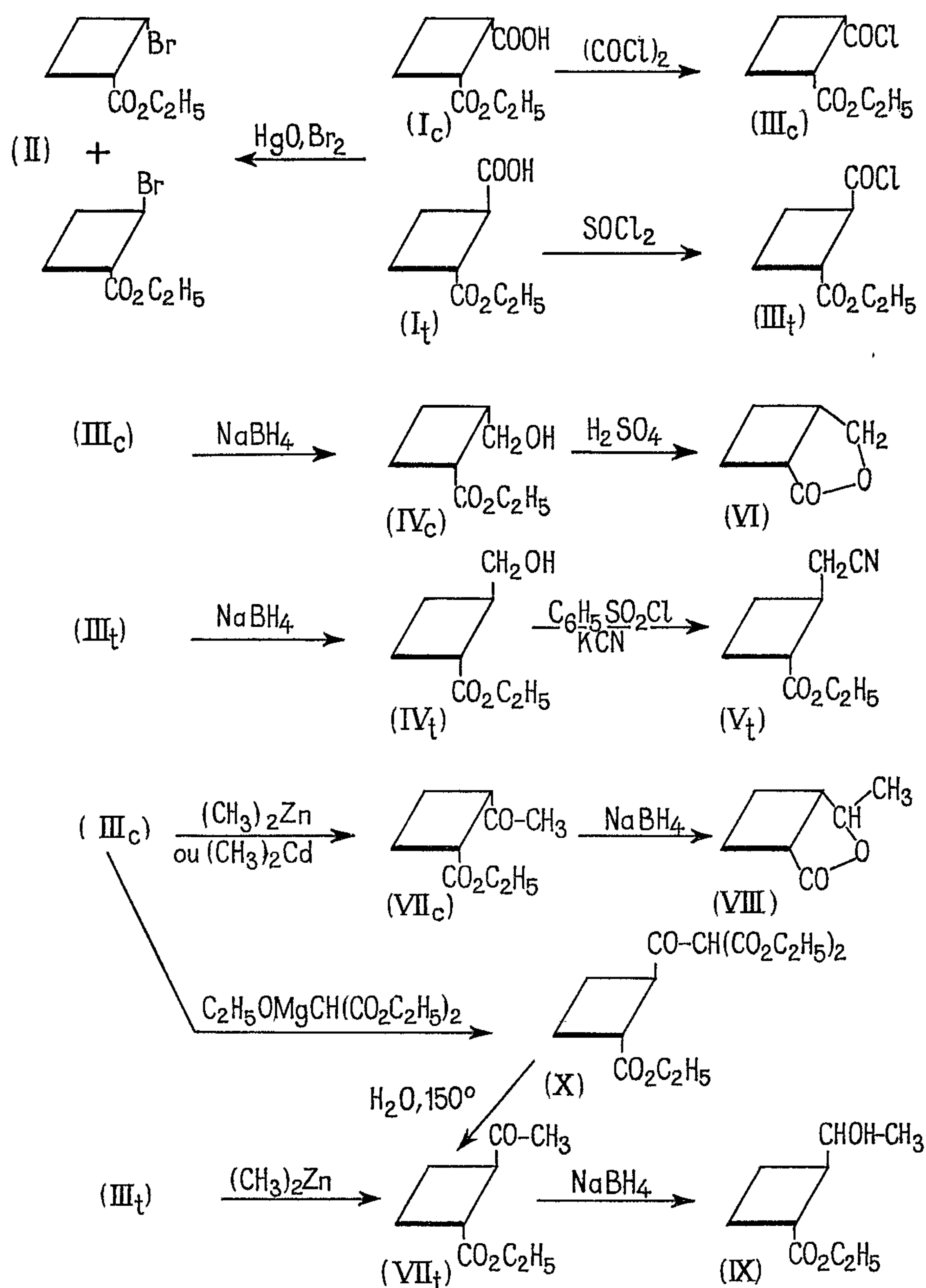
L'alcool (IV_c) n'est pas épimérisé par chauffage en présence de méthylate ou d'éthylate de sodium contrairement au cyclobutanedicarboxylate d'éthyle ou de méthyle *cis* [([5]), ([6])].

L'alcool (IV_t) seul a pu être transformé en carbéthoxy-1 cyanométhyl-2 cyclobutane *trans* (V_t) par l'intermédiaire du tosylate selon le procédé utilisé par Najer et coll. pour l'hydroxyméthyl-1 carbéthoxy-1 cyclobutane ([7]).

L'ester-alcool (IV_c) se lactonise partiellement par distillation lente; par action d'une solution de carbonate de sodium à 5 % puis acidification ou par traitement avec H_2SO_4 N, la lactone de l'acide hydroxyméthyl-2 cyclobutanecarboxylique (VI) est isolée (bande infrarouge 1775 cm^{-1}).

Les chlorures (III_c) et (III_t) réagissent sur le diméthylzinc ou le diméthylcadmium pour donner les carbéthoxy-1 acétyl-2 cyclobutanes *cis* et *trans* (VII_c) et (VII_t).

La réduction par $NaBH_4$ de (VII_c) fournit la lactone de l'acide (hydroxy-1 éthyl)-2 cyclobutanecarboxylique-1 (VIII). Avec (VII_t) il y a formation de l'(hydroxy-1 éthyl)-2 carbéthoxy-1 cyclobutane *trans* (IX).



La cétone-ester (VII_c) s'épimérise très facilement en (VII_t); le chauffage à 150° pendant 30 mn provoque l'apparition de 5 % de *trans*.

Les chlorures (III_c) et (III_t) condensés sur le dérivé éthoxymagnésien du malonate d'éthyle, donnent le même acylmalonate *trans* (X). Cet acylmalonate peut-être décarboxylé par l'eau sous pression en cétone *trans* (VII_t) [8].

L'épimérisation peut se produire par action de C_2H_5OMgCl formé au cours de la réaction. Par chauffage de la cétone (VII_c) pendant 1 h à 80° avec un mélange $(C_2H_5O)_2Mg$, $MgCl_2$, il y a isomérisation totale en *trans*. Traité dans les mêmes conditions, le cyclobutanedicarboxylate d'éthyle-1.2 *cis* est transformé en un mélange 50/50 de *cis* et de *trans*.

En remplaçant dans l'acylation, le chlorure de l'acide par l'anhydride mixte préparé selon Price et Tarbell [9] par action de l'acide sur le chloroformiate d'éthyle en présence de triéthylamine, la cétone obtenue renferme de 30 à 35 % de forme *cis*. La formation de l'anhydride mixte n'est pas quantitative, la pesée du chlorhydrate de triéthylamine indique un rendement de 85 %. Il reste donc du chloroformiate d'éthyle dont l'action sur le dérivé éthoxymagnésien du malonate d'éthyle peut expliquer l'épimérisation partielle par suite de la présence de l'alcoolate magnésien mixte.

Les semicarbazones des cétones *cis* et *trans* ont des points de fusion voisins (135°, 133°) mais le mélange fond vers 110°.

La structure *cis* est démontrée par la possibilité de lactonisation des esters alcools obtenus par réduction de la cétone ou du chlorure d'acide. La chromatographie en phase gazeuse a permis de vérifier la pureté des composés préparés ou d'analyser les mélanges.

Acide carbéthoxy-2 cyclobutanecarboxylique-1 *cis* (I_c) $C_8H_{12}O_4$: $É_1$ 132°; n_D^{25} 1,4562; d_4^{25} 1,115; Rdt 67 %.

Acide carbéthoxy-2 cyclobutanecarboxylique-1 *trans* (I_t) $C_8H_{12}O_4$: $É_2$ 140°; n_D^{25} 1,4556; d_4^{25} 1,152; Rdt 35 %.

Bromo-2 carbéthoxy-1 cyclobutane (II) $C_7H_{11}BrO_2$: $É_1$ 59°; Rdt 50 %.

Chlorure de carbéthoxy-2 cyclobutanecarbonyle-1 *cis* (III_c) $C_8H_{11}ClO_3$: $É_{0,1}$ 82°; n_D^{25} 1,4615; d_4^{25} 1,158; Rdt 95 %.

Chlorure de carbéthoxy-2 cyclobutanecarbonyle-1 *trans* (III_t) $C_8H_{11}ClO_3$: $É_1$ 84°; n_D^{25} 1,452; d_4^{25} 1,176; Rdt 92 %.

Carbéthoxy-1 hydroxyméthyl-2 cyclobutane *cis* (IV_c) $C_8H_{14}O_3$: $É_{0,2}$ 75°; n_D^{25} 1,450; d_4^{25} 1,061; Rdt 25 %.

Carbéthoxy-1 hydroxyméthyl-2 cyclobutane *trans* (IV_t) $C_8H_{14}O_3$: $É_{1,5}$ 87°; n_D^{25} 1,4505; d_4^{25} 1,035; Rdt 50 %.

Carbéthoxy-1 cyanométhyl-2 cyclobutane *trans* (V_t) $C_9H_{13}NO_2$: $É_{25}$ 147°; n_D^{25} 1,4467; d_4^{25} 1,037; Rdt 36 %.

Lactone de l'acide hydroxyméthyl-2 cyclobutanecarboxylique (VI) $C_6H_8O_2$: $É_{17}$ 108°; n_D^{25} 1,4664; d_4^{25} 1,132; Rdt 50 %.

Carbéthoxy-1 acétyl-2 cyclobutane *cis* (VII_c) $C_9H_{14}O_3$: $É_{0,1}$ 73°; n_D^{25} 1,4478; d_4^{25} 1,046; Rdt 45 %. Semicarbazone $C_{10}H_{17}O_3N_3$: F 135°.

Carbéthoxy-1 acétyl-2 cyclobutane *trans* (VII_t) $C_9H_{14}O_3$: $É_{0,1}$ 74°; n_D^{25} 1,4435; d_4^{25} 1,038; Rdt 90 % (par décarboxylation de X_t). Semicarbazone $C_{10}H_{17}O_3N_3$: F 133°.

Lactone de l'acide (hydroxy-1 éthyl)-2 cyclobutanecarboxylique (VIII) $C_7H_{10}O_2$: $É_{15}$ 102°; n_D^{25} 1,4591; d_4^{25} 1,066; Rdt 75 %.

Carbéthoxy-1 (hydroxy-1 éthyl)-2 cyclobutane *trans* (IX) $C_9H_{16}O_3$: $É_{17}$ 115° n_D^{25} 1,4481; d_4^{25} 1,030; Rdt 75 %.

Diméthylène-4.5 céto-3 carbéthoxy-2 hexanedioate d'éthyle *trans* (X) $C_{15}H_{22}O_7$: $É_2$ 163°; n_D^{25} 1,4575; d_4^{25} 1,115; Rdt 74 %.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) W. H. Perkin, *J. Chem. Soc.*, 79, 1894, p. 3 443.
(2) E. R. Buchman, A. O. Reims, T. Skei et M. J. Schlatter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2 696.
(3) J. S. Meek et D. T. Osuga, *Organic Syntheses*, 43, 1963, p. 9.
(4) S. W. Chaikin et W. G. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 71.
(5) Huckel et Goth, *Ber.*, 58, 1925, p. 447.
(6) N. L. Allinger, M. Nakazaki et V. Zalkow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4 077.
(7) H. Najer, R. Giudicelli et J. Sette, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 10, 1964, p. 2 576.
(8) R. Gelin et S. Gelin, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4 783.
(9) J. A. Price et D. S. Tarbell, *Organic Syntheses*, 37, 1957, p. 20.

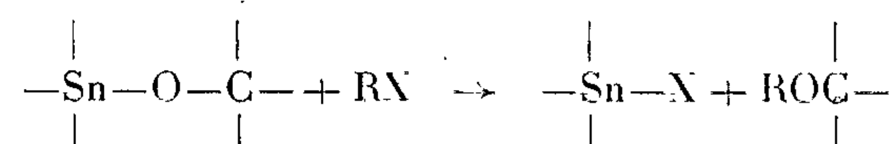
(*Institut National des Sciences appliquées,*
20, *avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Scission des composés alcoxylés organostanniques par les halogénosilanes. Application à une nouvelle méthode d'obtention des énoxysilanes.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Pommier**, **Michel Pereyre** et **Jacques Valade**, présentée par M. Marcel Delépine.

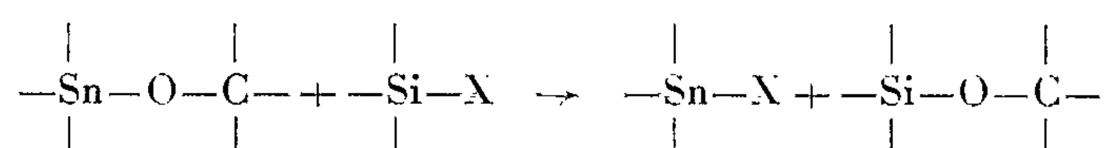
Les auteurs montrent que les halogénosilanes clivent la liaison Sn—O—C des alcoxyétains, conduisant à des composés à enchaînement Si—O—C.
Cette réaction est générale. Appliquée aux énoxytrialcoylétains, elle conduit aux énoxysilanes homologues.

Les composés organostanniques comportant un enchaînement Sn—O—C sont clivés par de nombreux réactifs [1].

Nous avons récemment montré [2] que les alcoxyétains peuvent également réagir avec les halogénures d'alcoyle, selon



Les dérivés halogénosiliciés, généralement plus réactifs que les halogénures d'alcoyle, autorisaient l'hypothèse de la formation d'alcoxysilanes par réaction d'échange, selon

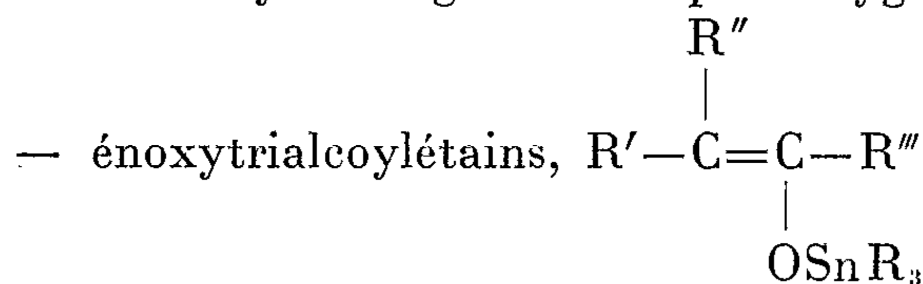


Nous l'avons vérifié : cette réaction a lieu, elle est toujours exothermique et parfois très vive, conduisant avec de bons rendements aux produits attendus.

Nous avons envisagé le comportement des trois groupes d'alcoxyétains suivants :

— alcoxytrialcoylétains saturés, R_3SnOR';

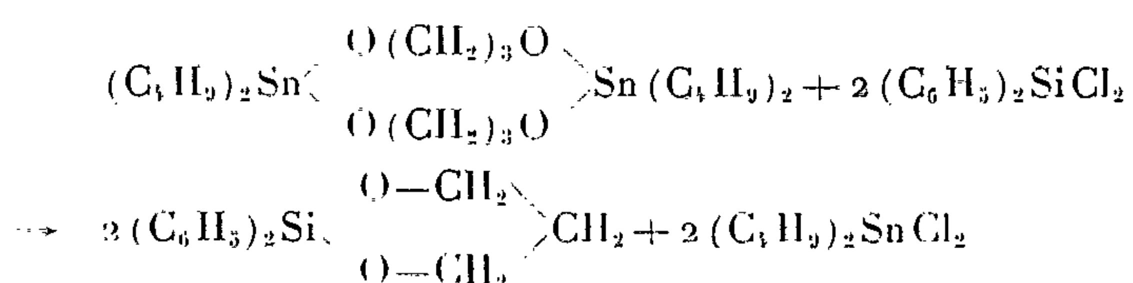
— hétérocycles organostanniques oxygénés;



vis-à-vis de divers halogénosilanes, R_3SiCl, R_2SiHCl, R_2SiCl_2.

Alcoxytrialcoylétains saturés. — Le méthoxytributylétain par exemple, réagit immédiatement avec le triéthylchlorosilane ou le triphénylchlorosilane, en conduisant au chlorure de tributylétain et respectivement au méthoxytriéthylsilane (90 %) ou au méthoxytriphénylsilane (70 %). De même, le cyclohexoxytributylétain permet d'obtenir le cyclohexoxytriéthylsilane (65 %).

Hétérocycles organostanniques oxygénés. — Le tétrabutyl-1.1.7.7 distanna-tétraoxa-2.6.8.12 cyclododécane ([3]) réagit avec le diphényldichlorosilane et conduit au diphénylsila-1.1 dioxa-2.6 cyclohexane [F 56°; C % calculé pour $C_{15}H_{16}O_2Si$, 70,31; trouvé, 69,67; H % calculé, 6,25; trouvé, 6,18; Si % calculé, 10,94; trouvé, 11,02; M calculé pour $C_{15}H_{16}O_2Si$, 256; trouvé (cryométrie), 244].



Cet échange fonctionnel a été généralisé à d'autres hétérocycles du même type. La modification de la taille des cycles lors de telles réactions est développée par ailleurs ([4]).

Énoxytrialcoylétains. — Les dérivés de ce type que nous avons utilisés ont été obtenus, soit par une méthode de transalcoxylation des esters d'énols ([5]), soit par fixation en 1-4 d'hydrures de trialcoylétains sur des cétones α-éthyléniques ([6]).

Les halogénosilanes réagissent très facilement sur ces composés, conduisant à des produits à structure énoxysiliciée :

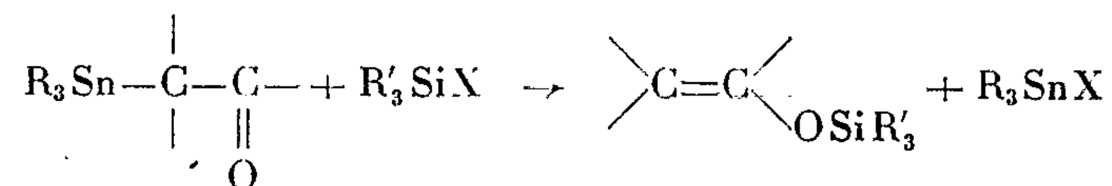


C'est ainsi que le cyclohexènoxytributylétain réagit avec le triéthylchlorosilane pour conduire au cyclohexènoxytriéthylsilane (65 %), dont les caractéristiques sont identiques à celles du même produit préparé par une autre voie ([7]).

De même, le (méthyl-4 pentène-2 oxy-2) tributylétain permet d'obtenir avec des rendements similaires à partir du triméthylchlorosilane et du diisopropylchlorosilane, respectivement le (méthyl-4 pentène-2 oxy-2) triméthylsilane : ($É_{30}$ 58°; n_D^{20} 1,4155; d_4^{20} 0,8010; C % calculé pour $C_9H_{20}OSi$, 62,79; trouvé, 63,01; H % calculé, 11,23; trouvé, 11,77; Si % calculé, 16,27; trouvé, 16,20; R. M. calculé pour $C_9H_{20}OSi$, 53,72; trouvé, 53,84) et le (méthyl-4 pentène-2 oxy-2) diisopropylsilane ($É_{24}$ 100°; n_D^{20} 1,4350; d_4^{20} 0,8262; C % calculé pour $C_{12}H_{26}OSi$, 67,29; trouvé, 67,52; H % calculé, 12,15; trouvé, 11,96; Si % calculé, 13,08; trouvé, 12,89; R. M. calculé pour $C_{12}H_{26}OSi$, 67,87; trouvé, 67,59; ν_{Si-H} 2130 cm^{-1}).

Enfin, le (diméthyl-2.6 heptène-3 oxy-4) tributylétain conduit par réaction avec le triméthylchlorosilane au (diméthyl-2.6 heptène-3 oxy-4) triméthylsilane avec un rendement de 60 % : ($É_{25}$ 85-87°; n_D^{20} 1,4220; d_4^{20} 0,8022; Si % calculé pour $C_{12}H_{26}OSi$, 13,08; trouvé, 13,15; R. M. calculé pour $C_{12}H_{26}OSi$, 67,61; trouvé, 67,78).

Signalons que très récemment ([8]), il a été montré que les halogénosilanes réagissent sur les cétones α stanniques conduisant également à des composés énoxysiliciés :



(*) Séance du 9 juin 1965.

([1]) En particulier J. Valade et M. Pereyre, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3693.

([2]) J. C. Pommier et J. Valade, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4549.

([3]) J. C. Pommier et J. Valade, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1257.

([4]) J. C. Pommier et J. Valade, Travaux non publiés.

([5]) J. Valade, M. Pereyre, J. Mendelsohn, A. J. Valade et B. Bellegarde, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965 (sous presse).

([6]) M. Pereyre et J. Valade, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 581.

([7]) E. Brousse, *Thèse* 3e *cycle*, Bordeaux, 1964.

([8]) J. I. Baukov, G. S. Burlachenko et I. F. Lutsenko, Communication privée et *J. organometall. Chem.*, 1965 (sous presse).

(*Laboratoire de Chimie organique de la Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

GÉOLOGIE. — *Sur deux formations, d'origine volcanique, des schistes cristallins anté-houillers de la chaîne de Belledonne (Alpes Françaises).* Note (*) de M. **Francis Carme**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les roches basiques de Chamrousse et du Tabor constituent un complexe pluto-volcanique associant des roches effusives et pyroclastiques à un massif stratoïde grenu stratifié; la polarité de celui-ci conduit à envisager l'existence d'une série inverse.

Le « granite » de Rioupéroux est un granophyre albitique mis en place dans une série spillite-kératophyre contemporaine.

Dans la partie méridionale du rameau interne de la chaîne de Belledonne, plusieurs ensembles lithologiques remarquables, épargnés par la recristallisation lors du métamorphisme régional, prennent un développement considérable. L'un d'eux est constitué par les roches basiques de Chamrousse et du mont Tabor connues et étudiées depuis longtemps; d'autres n'ont jamais été signalés en tant que tels : c'est le cas notamment du complexe de granophyres albitiques de Rioupéroux.

La structure mise en évidence par P. Bordet [1] dans le massif de Belledonne *stricto sensu* se poursuit au Sud de la Romanche; je la résumerai brièvement dans le but de situer les ensembles lithologiques cités. Le rameau interne est divisé par une cassure sub-méridienne : l'accident de la Pra. La zone occidentale est grossièrement monoclinale, avec un pendage faible (30° en moyenne) Ouest-Nord-Ouest puis, au Sud de la Morte, Ouest. La zone orientale est plissée; dans le massif de Belledonne, *stricto sensu*, ces plis sont orientés Nord-Nord-Est — Sud-Sud-Ouest et se pincent contre l'accident de la Pra; au Sud de la Romanche, ils prennent au contraire une direction méridienne.

A. *Le groupe Chamrousse-Tabor.* — Il forme une dalle continue de 25 km de long sur 6 km de large, couronnant le monoclinal occidental. Un cortège complet de roches éruptives basiques (serpentinites, pyroxénolites, gabbros) y est associé intimement à des amphibolites. Dès 1932, B. Choubert [2] a montré l'antériorité des « intrusions » basiques au métamorphisme et à l'orogenèse anté-houillers. Le premier, P. Bordet [1] a indiqué l'origine volcanique (au sens large) de ces formations, les comparant aux amas ophiolitiques bien connus dans les orogènes récents. Une étude détaillée, reprise au Sud de la Romanche, (montagnes de Taillefer et du Tabor), m'a conduit à préciser et à amplifier cette conception. Dans la région de la Morte, j'ai pu mettre en évidence la succession suivante, de bas en haut :

a. Un ensemble issu, au moins en grande partie et, très vraisemblablement, en totalité, de la recristallisation partielle, dans le faciès amphi-

bolite-almandin, d'une série volcanique; on y observe, en effet, de nombreusss fois répétés, les types lithologiques suivants :

— Gneiss amphiboliques homogènes constitués en proportions sensiblement égales d'une hornblende verte et de plagioclase (20-25 à 30-35 % An).

— Amphibolites felspathiques litées à résidus de plagioclase peu altéré et de pyroxène entièrement ouralitisé détritiques; il s'agit là manifestement d'anciens tufs.

— « Porphyre vert » non laminé montrant des phénocristaux de plagioclase basique entièrement saussuritisé et des résidus d'augite non altérée dans un fond granoblastique recristallisé de hornblende et d'andésine à 30-35 % An.

b. Une zone intermédiaire progressivement envahie par les gabbros :

— Sa base est caractérisée par l'apparition, au sein des formations précédentes, de « sills » de gabbro largement grenu; le pyroxène est ouralitisé, le plagioclase, dont la composition varie de 5-10 à 30-35 % An, témoigne d'une endométasomatose sodique très poussée.

— Son sommet est essentiellement constitué par du gabbro largement grenu à diallage (2 V = 70°), augite interstitielle (2 V = 50°), andésine à 30-35 % An.

Ce gabbro s'associe de façon souvent inextricable avec des faciès variés dont l'origine volcanique est plus ou moins nette. La signification de cet ensemble s'est éclaircie considérablement avec la découverte de « brèches magmatiques » classiquement interprétées comme résultant de « magmatic stoping ».

c. Une zone caractérisée par la *stratification magmatique* et, toujours de bas en haut, la superposition suivante :

— Alternances régulières de gabbros mélanocrates stratifiés à enstatite bastitisé, diallage, augite, plagioclase saussuritisé et de pyroxénolites à diallage et enstatite;

— Alternances en gros bancs de pyroxénolites et de serpentinite à structure maillée contenant des « fantômes » de bastite.

— Alternances de serpentinites avec et sans bastite.

Les pyroxénolites donnent localement, par ouralitisation, des pseudo-hornblendites, puis, par recristallisation, des amphibolites à résidus de pyroxène frais; l'étude microscopique confirme l'antériorité de l'ouralitisation au métamorphisme général.

Cette série disparaît malheureusement très vite sous la couverture triasico-liasique décollée; l'épaisseur visible de la zone *c* atteint cependant localement 500 m. Dans la région de Chamrousse, les serpentinites, qui couronnent la falaise septentrionale de la gorge de la Romanche, reposent, ici encore [3], sur les gabbros. Les pyroxénolites alternant, d'une part avec les serpentinites, d'autre part avec des gabbros mélanocrates stratifiés, sont également largement développés dans la zone de contact. Enfin, plus au Nord encore, à l'Est du sommet Colom, on retrouve un lambeau de serpentinites et de pyroxénolites présentant la même disposition. La continuité des gabbros sous-jacents et la similitude de leur liaison avec les lambeaux conservés de serpentinites suggère, compte tenu de leur position, la continuité originelle de ces lambeaux. On est ainsi conduit à reconstituer un massif ultra-basique stratoïde d'au moins 20 km de long.

Les phénomènes de ségrégation stratifiée dans les roches basiques sont classiques; ils ont été observés dans de nombreux massifs *par ailleurs très dissemblables* (épanchements de Syrie et de Grèce, mais aussi intrusions de types divers : Skaergaard, Groenland; Stillwater, Montana, U. S. A.; Sudburry, Canada; Bushweld, Afrique du Sud). Dans tous ces massifs, une *différenciation globale progressive* se superpose à la ségrégation rythmique, la basicité augmentant vers le bas. Cette polarité est d'ailleurs, comme l'a montré H. J. Brunn ([1]), très satisfaisante du point de vue pétrogénétique, du moins dans le cas, très général, où l'origine magmatique de l'amas est évidente.

Ces considérations me conduisent à envisager l'existence, à la base ([3]) du groupe Chamrousse-Tabor, d'une série inverse et, dès lors, à y voir un complexe pluto-volcanique ophiolitique proche du type classique; à ceci près toutefois qu'il s'agirait d'une intrusion mise en place dans une série volcanique contemporaine, et non d'un véritable épanchement.

B. *Le groupe de Rioupéroux.* — Les amphibolites de la série de Chamrousse reposent sur un ensemble essentiellement constitué par des prasinites, des leptynites et des gneiss albitiques à amphibole, biotite, chlorite et épidote, issus de la recristallisation variable, parfois pratiquement nulle, de roches éruptives. Le métamorphisme de cette série correspond au faciès schistes verts, sous-faciès quartz-albite-épidote-almandin de Turner et Verhoogen, comme le montrent quelques niveaux de micaschiste à biotite et grenat.

Dans le cirque forestier de Rioupéroux, des roches à texture finement « granitique », peu ou pas déformées, ont été figurées en granite sur la feuille de Vizille, au 1/80 000. L'étude microscopique montre qu'il s'agit en fait de granophyres albitiques.

Les échantillons les plus typiques sont constitués, pour l'essentiel, de grands cristaux (2 à 3 mm) d'albite à 5-10 % An parfaitement automorphes, souvent légèrement zonés, maclés de façon plus ou moins complexe; leur morphologie est typiquement « volcanique »; ils sont attaqués par des micropegmatites à étoilements constituées de quartz et d'albite à 0 % An. La mésostase est constituée de micropegmatites et d'un fond granoblastique recristallisé de quartz, d'albite, d'un peu d'épidote et, soit de biotite, soit, plus rarement, d'amphibole.

Ces roches ne constituent pas un ensemble homogène; d'une part, tous les stades de la recristallisation s'y développent largement, d'autre part, on y rencontre des septa de micaschistes, de prasinites et de roches éruptives variées constituant un cortège albitophyrique : épidiorites, diabases albitiques, kératophyres et tufs associés. Toutes ces roches sont antérieures au granophyre et partiellement digérées par celui-ci. J'ai observé, en effet, des enclaves diabasiques dans lesquelles des cristaux d'albite semblables à ceux du granophyre, riches en pegmatites à étoilement, se développent au sein de la structure doléritique des diabases.

Vers le haut de la série, le granophyre ne forme plus que des « sills » de quelques mètres à épontes nettes interstratifiés dans les albitophyres; à ce niveau, se développent des kératophyres quartziques hololeucocrates à structure microlithique porphyrique qui présentent avec le granophyre un « air de famille » particulièrement frappant.

L'ensemble de ces observations conduit à penser que ce granophyre constitue des intrusions interstratifiées mises en place dans une série volcanique du type spillite-kératophyre contemporaine et « consanguine ». Il convient de souligner que l'ensemble des caractères pétrographiques de ce complexe semble interdire de rechercher l'origine de sa richesse en sodium dans un apport extérieur effectué, soit au moment de la mise en place (sodium de l'eau de mer), soit plus tardivement (albitisation liée au métamorphisme).

Pour terminer, je soulignerai l'importance du volcanisme dans la série antéhouillère de Belledonne en précisant que les faciès d'origine effusive ou pyroclastique associés aux deux ensembles sommairement décrits ici, sont, par ailleurs, largement développés dans tout le rameau interne. Enfin, le problème des rapports entre ces deux ensembles sort du cadre de cette Note et ne pourra être envisagé qu'au sein d'un essai de synthèse structurale à l'échelle régionale.

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) P. Bordet, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 434.

(2) G. Choubert, *Trav. Lab. Géol. Univ. Grenoble*, 18, 1933, p. 67.

(3) A l'intérieur du plateau, le débitage de la série en blocs multiples rend de telles observations beaucoup plus difficiles. P. Bordet (renseignement oral) pense que les serpentinites s'y enfoncent sous un nouvel ensemble de gabbros, de roches volcaniques, d'amphibolites et de schistes verts.

(4) J. H. Brunn, *Rev. Géog. Phys. Géol. Dyn.*, 3, fasc. 3, 1960.

(*Laboratoire de Géologie*, 33, *rue Saint-Leu*, *Amiens*, *Somme*.)

GÉOLOGIE. — *Données nouvelles sur la géologie de la partie française du massif du Grand Paradis (haute Maurienne).* Note (*) de M. **Jean Michel Louis Bertrand**, présentée par M. Jean Orcel.

R. Michel ([1]) avait distingué, dans le « complexe cristallophyllien des Alpes Graies » (Grand Paradis et Sezia Lanzo), deux séries. L'une antéalpine, dérive d'une série sédimentaire ancienne, transformée par le métamorphisme hercynien en migmatites et ectinites; elle est peu modifiée par le métamorphisme alpin. L'autre est alpine (série des Schistes lustrés) et a pour origine une série sédimentaire géosynclinale, contenant des ophiolites. Elle est très affectée par le métamorphisme alpin post-orogénique, comportant une importante métasomatose sodique.

Nos propres études sur le terrain, effectuées depuis 1962, sous la direction de F. Ellenberger, nous ont amené à une vision quelque peu différente de la structure et de l'évolution du massif du Grand Paradis, du moins pour sa partie française.

Structure d'ensemble du massif. — La base des Schistes lustrés est partout soulignée par des gypses et des cargneules, formant un niveau de discontinuité tectonique majeure. La structure interne des Schistes lustrés diversifiée en digitations à développement horizontal séparées par des bandes de cargneules se fermant vers l'Est, n'a aucun rapport avec celle du Paléozoïque, où l'on voit une structure en compartiments subméridiens, juxtaposés en mosaïque. Des accidents redressés, antérieurs à la mise en place des Schistes lustrés, ont abouti à la formation de compartiments de composition lithologique globalement différente. Le Trias très réduit adhère au socle et ne présente, aucun lien stratigraphique certain avec les Schites lustrés.

L'ensemble du socle est affecté par deux phases de déformations que nous pensons toutes deux alpines et de signification régionale. En effet, leurs manifestations microtectoniques (linéations, plis) se retrouvent identiques dans les Schistes lustrés avoisinants ainsi que dans les massifs voisins de la Vanoise ([2]), d'Ambin ([3]) et de Dora-Maira ([4]). La phase majeure, synchrone du métamorphisme alpin principal, est génératrice de plis isoclinaux de faible ampleur, d'axe Ouest - Nord-Ouest — Est - Sud-Est, déversés vers le Nord - Nord-Est et d'une linéation homoaxiale, bien visible dans l'ensemble des gneiss œillés. Une phase plus tardive correspond, dans la série de Bonneval, à des plis à grands rayons de courbure, sortes de grands voussoirs d'axe Sud - Sud-Ouest — Nord - Nord-Est, déversés faiblement à l'Est-Sud-Est.

Le socle antétriasique. — 1. *Le compartiment Bonneval-Lenta.* — Le plus occidental; il est constitué exclusivement par « la série de Bonneval ».

Elle comporte de bas en haut, des gneiss œillés à phengite, des gneiss à « faciès de Bonneval » ([1]), des « gneiss minuti » ([1]), ces derniers passent en continuité apparente, par augmentation de la teneur en quartz, à des quartzites albitiques (20 m), puis à des quartzites francs, formant la base du Trias (2 à 3 m). Ce Trias comprend au-dessus des quartzites, un niveau très mince mais continu de micaschistes verts à chloritoïde et grenat, qui passent vers le haut à des marbres et dolomies (20 m environ) phylliteux.

2. *Le compartiment Ecot-Montet.* — Sur la « série de Bonneval » ou sur des gneiss œillés à biotite (*voir* ci-dessous), repose la « série du Montet », formée de prasinites et de gneiss albitiques prasinitiques, dont la signification reste ambiguë. Le contact paraît, suivant les cas, concordant ou tectonique. Elle supporte directement un Trias puissant de 20 à 25 m, consistant surtout en marbres blancs à lits de dolomies zonées. Certains faciès sont très proches de ceux de l'Anisien briançonnais.

3. *Le compartiment Lecanna-Evettes.* — La « série de Bonneval » y est absente et la « série de Montet » n'est plus représentée que par deux petits témoins. Ce compartiment est caractérisé par un bloc monoclinal de gneiss œillés à biotite et microcline comportant de vastes septums de composition lithologique variée.

a. Les gneiss œillés. — Contrairement à l'opinion de R. Michel, nous y voyons, non des embréchites œillées hercyniennes, mais des orthogneiss d'âge alpin. Nos arguments principaux sont les suivants : 1° La *linéation principale*, visible dans ces orthogneiss, marquée par l'allongement et l'alignement des porphyroblastes feldspathiques et des minéraux phylliteux, n'est autre que la linéation régionale Sud-Sud-Ouest — Nord-Nord-Est, correspondant à l'une des phases de déformation alpine. 2° Les *grands porphyroblastes* de microcline sont toujours nettement antétectoniques. Ils ont été cassés et ont tourné pour se réorienter suivant leur direction actuelle, à peu près parallèle à la linéation principale. Or il en existe deux types, qui sont en quantité sensiblement équivalente : les uns élongés, avec des cassures transverses recimentées par du quartz et de l'albite; les autres globulaires, plus ou moins enroulés sur eux-mêmes et beaucoup plus cataclasés que les premiers. L'existence de ces deux types de porphyroblastes, en quantité équivalente, nous fait supposer un processus d'allongement différentiel d'une roche isotrope à l'origine; les porphyroblastes de direction voisine de l'étirement, étant simplement élongés, les autres se cassant et s'enroulant sur eux-mêmes, pour prendre une forme globulaire. 3° Les *gneiss œillés* ou plutôt les *orthogneiss* prennent, au contact avec certains septums le faciès d'agmatites. Les enclaves, peu nombreuses au sein des feuillets granitiques, augmentent vers les épontes. Parfois anguleuses et à bords francs, elles présentent souvent des reliques de minéraux de roches volcaniques semblables à ceux décrits par J. Didier ([5]), dans les granites du

Massif Central. Il peut donc s'agir d'une granitisation préférentielle de niveaux d'origine volcanique ou d'une granitisation indirecte au sens de J. Didier et M. Roques [6]. Le contact des granites est souvent peu net car les porphyroblastes potassiques « colonisent » les séries encaissantes. D'anciens filons ou sills leucocrates sont plus ou moins transformés en leptynite à microcline. 4° La *biotite* présente deux formes bien distinctes qui coexistent, dans la plupart des faciès œillés : *a.* cristaux de biotite ancienne déformée, à nombreuses inclusions de zircon, qui ont exsudé leur titane et leur fer. Elle est souvent décolorée ou verdie mais rarement chloritisée. Ces biotites étaient antérieures à la déformation principale de la roche, mais ont été passivement réorientées, sans fracturation ni rétromorphose complète; *b.* des lamelles de biotite alpine très brune, non déformée, qui apparaissent en nids et entourent les précédentes. Elles s'orientent approximativement, suivant la linéation principale, dessinant en certains cas, une structure en losange axée sur cette linéation, et correspondant à une phase alpine de métamorphisme syntectonique. On peut les rapprocher de la biotite acajou et de la biotite verte, abondantes dans la « série de Bonneval » et dans la « série du Montet » (jusque dans le Trias). Elles présentent aussi des analogies avec celles décrites par A. Michard [7], dans le massif de Dora-Maira. 5° Les *ocelles d'albite*, parfois abondantes, sont toujours nettement post-tectoniques, indemnes de cataclase. Une matrice granoblastique de quartz, d'albite et de petits cristaux de microcline, englobe les éléments de la roche.

Ces arguments nous permettent de proposer, pour ces gneiss œillés, le type d'évolution suivant : une roche granitique porphyroïde à l'origine a subi une déformation intense, dans un climat où ses principaux éléments sont stables. La recristallisation syntectonique de la mésostase actuelle (quartz, albite, microcline), a permis la réorientation sur place, sans écrasement généralisé, des principaux éléments figurés de la roche.

b. Les septums non granitisés. — Assez divers ils présentent deux importants points communs : 1° les minéraux y sont orientés suivant la linéation alpine principale; 2° les faciès les plus fréquents sont des prasinites et des gneiss albitiques, et leurs paragenèses minérales ne montrent pas de différences avec celles des « séries du Montet » et de « Bonneval », ni avec celles des quartzites triasiques. Ceci fait penser à une évolution monométamorphique syntectonique alpine de tous ces septums. Les minéraux caractéristiques sont : biotite acajou, biotite verte, chlorite, mica blanc pseudo-uniaxe, actinote, chloritoïde, grenat, épidote et albite; minéraux qu'on retrouve à peu de chose près dans les Schistes lustrés (à l'exception de la biotite acajou).

Au point de vue de la lithologie, les septums sont de deux types : 1° *Septums de roches vertes*, comportant des prasinites associées à des gneiss albitiques et à des gneiss œillés clairs, pauvres en biotite et en chlorite.

2° *Septums de roches claires* où l'on trouve ensemble des roches blanches massives, finement litées, à petits ocelles de feldspath potassique, dont l'origine tuffacée est indubitable, et des faciès à cachet plus typiquement sédimentaire (quartzites albitiques, schistes noirs, conglomérats quartzo-feldspathiques possibles); un mince niveau d'une singulière roche super-alumineuse est formé de chlorite magnésienne et de chloritoïde (ancienne roche basique latéritisée?).

Ces « septums » représentent donc certainement des témoins de la série volcano-sédimentaire ancienne où le granite porphyroïde s'est mis en place. L'absence de minéraux anciens rétromorphosés nous conduit à penser que le métamorphisme régional hercynien a été soit nul, soit plus faible que le métamorphisme alpin superposé.

Conclusion. — Il serait séduisant, en guise de conclusion, d'attribuer un âge aux trois ensembles lithologiques définis. Malheureusement leurs rapports sont difficilement observables sur le terrain étudié.

Nous avons pu mettre en évidence deux faits essentiels :

1° Les minéraux hercyniens typiques sont absents (à l'exception des vieilles biotites et des porphyroblastes de microcline des granites).

2° Deux de ces ensembles lithologiques supportent un Trias.

La série du Montet rappelle les métadérivés basiques du Permien de Vanoise, mais aussi certaines roches des séries du Ruitor observées en compagnie de J. Fabre; le passage apparemment concordant de la Série de Bonneval avec le Trias n'implique pas nécessairement un âge permien. Quant à la série volcano-sédimentaire complexe où se sont mis en place les granites, elle semble, elle aussi, monométamorphique et les granites sont la seule manifestation actuellement observable de l'orogenèse hercynienne.

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) R. Michel, *Thèse*, Clermont-Ferrand, 1957.
(2) F. Ellenberger, *Thèse*, Paris, 1958.
(3) M. Gay, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1964, p. 183-184.
(4) P. Vialon, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1962, p. 127-128.
(5) J. Didier, *Thèse*, Clermont-Ferrand, 1963.
(6) J. Didier et M. Roques, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1839.
(7) A. Michard, *Bull. Soc. géo.l Fr.*, 7e série, 4, 1962, p. 477-491.

(*Laboratoire de Géologie Structurale, Orsay,*
provisoirement 24, *rue Lhomond, Paris,* 5e.)

GÉOCHRONOLOGIE. — *Sur la géochronométrie par la méthode K/A des séries affleurant dans la vallée de la Kali Gandaki (Népal central).* Note (*) de MM. **Pierre Bordet**, **Daniel Krummenacher**, **René Mouterde** et **Marcel Rémy**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les principaux résultats obtenus lors de l'Expédition géologique de 1963 dans la vallée de la Kali Gandaki (Himalaya du Népal) ont été exposés dans trois Notes antérieures [1].

Depuis lors, des recherches de géochronométrie ont été entreprises par l'un des auteurs (D. K.) au Laboratoire de Géochimie de l'Université de Genève sur le matériel récolté à cette occasion.

Voici le tableau des résultats obtenus par la méthode K/A.

K/A n°	Minéral.	Roche.	Provenance.	Attribution [2].	Age (M. A.).
101...	Séricite	Schiste	Col de Nacem	?	1280
103...	Muscovite	Grès	Près de Beni	Série de Kunchha	872
104...	Ouralite	Gabbro	Sud Tatopani	» »	819±80
120...	Phlogopite	Marbre	Nord Phalung	Série du moyen pays népalais	831
102...	Microcline	Granite	Col de Nacem	Galet	354
112...	Séricite	Grès	Est Jomosom	Rhétien-Série du Tibet	291
111...	»	Schiste	»	Trias (id.)	214
105...	Phlogopite	Marbre	Tatopani	Écailles de Tatopani	152
113...	Muscovite	Grès	Nord-Ouest Jomosom	Crétacé inférieur (Tibet)	147
109...	Glauconie	Calcaire	Sud Tetang	Aptien (Tibet)	139
106...	Biotite	Schiste	Nord Tatopani	Écailles de Tatopani	126
110...	Séricite	»	Est Jomosom	Trias (Tibet)	119
127...	»	»	»	» »	114
122...	Biotite	Gneiss	Ulmer	Écailles de Tatopani	53
135...	»	Granite	Phalung	Série du moyen pays népalais	48
119...	Phlogopite	Marbre	Nord Phalung	Id.	48
115...	Muscovite	Cipolin	Sud Tukucha	Précambrien du Tibet	44
114...	Séricite	Calcaire	Nord Dangarjong	Dévonien (Tibet)	24
82...	Muscovite	Pegmatite	Galet	Granite de Mustang	24
116...	Séricite	Schiste	Sikha	Écailles de Tatopani	22
121...	»	»	Nord Phalung	Série du moyen pays népalais	20
107...	Muscovite	Micaschiste	Nord Tatopani	Écailles de Tatopani	19
117...	Biotite	Grès	Nord Birkot	Siwaliks	18,5
108...	Muscovite	Gneiss	Nord Tatopani	Base série du Tibet	15,5
118...	»	Granite	Galet	Granite de Mustang	15

Les constantes utilisées ont été :

$$\lambda_K = 0,584 . 10^{-10} \text{ année}^{-1} \quad \text{et} \quad \lambda_\beta = 0,472 . 10^{-9} \text{ année}^{-1}.$$

Ces résultats appellent les remarques suivantes :

1. Ces échantillons, qui ont été recueillis le long d'une coupe transversale Nord-Sud à travers l'Himalaya, depuis la plaine du Gange jusqu'au voisinage de la frontière du Tibet ont donné des âges isotopiques qui s'échelonnent du Précambrien au Tertiaire récent.

2. Lorsque l'âge isotopique d'un échantillon a pu être déterminé dans une série dont l'âge stratigraphique était connu ou au moins présumé, il y a généralement écart entre les nombres fournis par les deux types de datation. Ceci peut s'expliquer, car :

a. de nombreuses mesures ont été effectuées sur des minéraux détritiques extraits de sédiments datés stratigraphiquement (échantillons K/A n°s 101, 102, 103, 110, 111, 112, 113, 117 et 127). L'âge trouvé varie alors en fonction de l'origine de ces minéraux, du degré de leur lessivage et de l'évolution chimique qu'ils ont subie pendant le transport, enfin de l'action de réchauffements possibles après le dépôt;

b. les âges obtenus sur les minéraux primaires des autres échantillons peuvent également avoir été rajeunis par perte d'argon radiogénique intervenue lors d'une ou plusieurs phases de métamorphisme postérieures à leur cristallisation.

La plus récente de celles-ci n'est certainement pas antérieure aux âges isotopiques les plus jeunes qui ont été déterminés et doit coïncider avec la dernière phase orogénique himalayenne (15 M. A.) ([3]).

3. Les âges les plus anciens se trouvent dans les parties les plus hautes des séries du moyen pays népalais (série de Nacem et série de Kunchha) qui, quoique légèrement métamorphiques, ne paraissent pas avoir été rajeunies.

4. Inversement, les âges fournis par les terrains secondaires, datés paléontologiquement, de la série du Tibet, ont tous été plus ou moins rajeunis, quoique ces terrains ne présentent aucune trace visible de métamorphisme.

5. Les âges les plus récents se trouvent dans :

a. les écailles de Tatopani et la base de l'unité tibétaine qui les surmonte directement;

b. le granite de Mustang dont on sait par la géologie qu'il est post-crétacé;

c. les grès des Siwaliks; les minéraux qu'ils contiennent ont été, soit rajeunis à l'âge de leur sédimentation par perte d'argon, soit arrachés à des roches présentant des âges de cet ordre.

6. La série de Phalung pose un problème particulier :

a. l'échantillon n° 120 a donné un âge hercynien ancien qui a probablement été rajeuni, puisque les autres échantillons de la même série ont

donné des âges beaucoup plus jeunes; son âge géologique serait donc paléozoïque ancien ou même précambrien;

b. l'échantillon n° 121 a donné un âge très récent qui est proche de celui des phénomènes de rajeunissement liés à la dernière orogenèse himalayenne;

c. quant aux deux autres (n°s 135 et 119) ils ont donné des âges intermédiaires dus sans doute aussi au rajeunissement.

Conclusions. — 1. Les âges les plus récents (mio-pliocène) sont situés dans une bande étroite de quelques kilomètres au niveau de la haute chaîne. On les retrouve : dans le granite de Mustang qui serait du même âge; accidentellement dans le socle du moyen pays népalais; dans les matériaux détritiques de la molasse des Siwaliks.

2. Vers le Nord, les âges isotopiques déterminés sur des minéraux aussi bien primaires que détritiques, croissent progressivement et d'une manière indépendante des âges stratigraphiques, jusqu'aux environs de 300 M. A.

3. Vers le Sud, dans la partie haute de la série du moyen pays népalais, on passe brusquement et sans transition à des âges précambriens.

4. La base stratigraphique de cette même série donne assez généralement des âges tertiaires inférieurs — plus rarement tertiaires supérieurs — dus sans doute à des rajeunissements plus ou moins accentués.

5. Pour l'instant il n'y a pas d'indice géochronométrique certain d'une phase hercynienne bien individualisée dans cette région du globe (4).

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) P. Bordet, D. Krummenacher, R. Mouterde et M. Rémy, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 414, 854 et 1425.

(2) Les définitions des termes employés se trouvent dans les Notes mentionnées ci-dessus.

(3) D. Krummenacher, *Bull. suisse Min. Pétr.*, 41, n° 2, 1961, p. 273.

(4) P. Bordet, *Recherches géologiques dans l'Himalaya du Népal, région du Makalu*, C. N. R. S., 1961.

(*Institut Catholique de Paris, Université de Genève, Facultés Catholiques de Lyon* et *Université de Montpellier.*)

STRATIGRAPHIE. — *Les formations gréseuses nummulitiques dans le Nord-Est de la Grande-Kabylie (Algérie).* Note (*) de M. **François Laval**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le Numidien est la formation nummulitique la plus connue d'Algérie, le faciès de grès quartzeux hétérométrique, avec niveaux à dragées de quartz, en assises puissantes, superposées aux argiles vertes et violacées à *Tubutomaculum* ayant été décrit maintes fois. Cependant, le terme de Numidien a été attribué à des formations diverses qui comportaient, par exemple, des grès en bancs épais d'âge miocène ou crétacé, ou à d'autres faciès gréseux du Nummulitique.

Sur le versant littoral de la Grande-Kabylie affleure une formation que je nommerai « Série molassique micacée » et qui sera étudiée ci-dessous, formation composée en grande partie de grès tendres, très hétérométriques, micacés, de marnes violacées et de conglomérats. E. Ficheur [1] l'inclut parfois dans le Dellysien, parfois dans le Medjanien, parfois dans le Numidien. F. Ehrmann [2] n'a pas non plus individualisé correctement cette formation. P. Muraour [3] en décrit un affleurement caractéristique entre Dellys et Tizi-Ouzou et l'attribue à un faciès particulier du Numidien. L. Duplan [4] signale ce faciès en deux endroits sur le littoral près de Bougie et il le range dans le faciès de base de la transgression du Nummulitique supérieur, le faciès du reste de la série étant le Numidien. M. Durand Delga [5] parle d'un flysch éocène comportant en Kabylie un niveau repère de marnes rouges violacées, et d'un flysch oligocène gréso-micacé « en tous points semblable au flysch rifain des Beni-Ider ». Cette série molassique se retrouve charriée au Sud dans la zone subbibanique où elle passe latéralement au Numidien [A. Caire [6]].

1. Caractères de la formation molassique micacée. — 1° Sur le littoral entre Bougie et le cap Sigli et au Sud de Port-Gueydon, un grand nombre d'affleurements fragmentaires permet de reconstituer une série qui comporte, de bas en haut : *a*. des calcaires marneux, des microconglomérats à éléments calcaires dont le ciment a donné des faunes de l'Éocène supérieur, des marnes claires; *b*. des argiles ou des marnes argileuses violacées, ou parfois verdâtres, contenant des lits de quartzites sombres de quelques centimètres d'épaisseur et parfois même des lits conglomératiques (à galets de quartz et de schistes noirs); *c*. des marnes grises, gréso-micacées, écailleuses, alternant avec des grès micacés dont le grain varie de fin à grossier, parfois presque uniquement quartzeux et passant à des grès à grain grossier, gris à beiges, tendres, très hétérométriques, contenant des éléments arrondis de quartz et de schistes sombres, de taille variable (jusqu'à 1 cm). Ces derniers grès se présentent en bancs

épais (de 1 à 5 m) séparés par de minces lits (10 à 20 cm) schisteux gréso-micacés.

L'épaisseur de chacun de ces trois niveaux est variable, de l'ordre de quelques dizaines de mètres, mais le plus souvent réduite (ou redoublée) par les écaillages ou les contacts anormaux.

2° Sur le flanc nord du chaînon paléozoïque de Bou Hattem, on trouve (4), à la base de la série et en contact apparemment normal avec des schistes cristallins, un conglomérat très altéré à galets gréseux et schisteux de quelques décimètres d'épaisseur, puis des grès et des marnes micacées, des grès grossiers tendres du même type que ceux du littoral mais à passées conglomératiques répétées.

2. Relations structurales de la « Molasse micacée » avec les autres formations. — 1° *Avec le Crétacé.* — La formation molassique micacée repose dans la majorité des cas observés, par contact anormal, sur le flysch schisto-gréseux crétacé. Mais il n'est pas exclu qu'elle soit localement en succession stratigraphique avec des marnes, des calcaires gréseux et marneux du Crétacé supérieur (au Sud de Port-Gueydon).

Le substratum schisto-gréseux crétacé, très plissoté, est en contact, suivant les points, avec les nombreux types de faciès de la formation molassique micacée, les directions de bancs indiquant parfois des biseautages de bancs gréseux ou calcaires et des laminages (disparition des marnes des argiles), parfois des accordances de pendage avec les grès du flysch crétacé, parfois des écaillages ou répétitions de telle ou telle partie de la série, avec des lambeaux de flysch crétacé pris entre les écailles. En divers endroits du littoral, le flysch crétacé chevauche la formation molassique micacée renversée qui plonge vers le Sud. Le contact s'effectue par l'intermédiaire d'une zone broyée d'environ 10 m d'épaisseur. Les discordances tectoniques, la disharmonie à petite échelle entre le flysch crétacé et la molasse micacée montrent qu'il y a eu déplacement relatif de ces deux termes l'un par rapport à l'autre. Le flysch schisto-gréseux crétacé étant impliqué dans les plis et écaillages, chevauchant même la molasse micacée, il a fallu des mouvements postérieurs qui plissent l'ensemble déjà superposé.

2° *Avec le Numidien.* — A petite échelle, les relations entre la molasse micacée et le Numidien sont ambiguës.

D'une part, le Numidien la recouvre en divers lieux, mais on observe de nombreuses complications (failles, série normale sur série renversée, discordances tectoniques avec effets mécaniques). Les contacts entre divers niveaux des deux formations sont redressés et plissés en accordance générale mais avec écaillages et rupture de plis à petite échelle. Parfois même le flysch crétacé schisto-gréseux sépare les deux formations en chevauchant la molasse micacée et en supportant le Numidien (littoral à l'Est du cap Sigli).

D'autre part, la série molassique micacée et la série du Numidien passent parfois latéralement de l'une à l'autre avec des zones d'interdigitation plus ou moins larges suivant les secteurs (cap Corbelin, djebel Azzouza).

3° *Avec le Paléozoïque.* — Les niveaux conglomératiques de Bou Hattem représentent le niveau de transgression du Nummulitique sur ce témoin du socle. Ils peuvent être mis en parallèle, bien qu'ayant un faciès différent, avec les conglomérats qui reposent sur le socle kabyle et qui appartiennent à l'« Oligocène-kabyle » des auteurs (Djurdjura, ou de Boutbehir).

Les structures actuelles de l'ensemble constitué par les trois formations (Numidien, Molasse micacée, Flysch crétacé) résultent en partie du soulèvement post-nappe grossièrement Est-Ouest qui fait apparaître à Bou Hattem le substratum paléozoïque, dans l'arête calcaire du djebel Arbalou au djebel Gouraya le substratum jurassique des Babors, soulèvement qui se prolonge vers l'Ouest sous les chaînons numidiens (crête est-ouest qui partage la Kabylie du Nord en deux versants). Au Nord, le déversement des plis, les chevauchements et écaillages sont dirigés en général vers le littoral (Nord); inversement au Sud de la crête, ils sont dirigés vers l'intérieur (Sud). Les réajustements locaux ont provoqué des failles verticales parfois profondes (Hamman-Kiria).

En conclusion, malgré les observations encore fragmentaires et la rareté des niveaux fossilifères, la formation molassique micacée doit être considérée dans l'ensemble comme d'âge éocène et oligocène, mais admet peut-être par endroits une base stratigraphique du Crétacé supérieur.

La tectonique post-nappe a modifié localement l'aspect des contacts et les superpositions des diverses unités résultant du déplacement des nappes. Il est difficile de préciser dans quelles conditions se sont mises en place les formations nummulitiques; le Numidien reposant indifféremment sur les diverses unités de flyschs crétacés ou sur la « Molasse micacée » avec parfois des signes de biseautage basal; la formation molassique micacée ayant parfois les mêmes positions structurales que le Numidien et lui étant stratigraphiquement liée, mais passant sans doute latéralement à des formations transgressives sur le socle paléozoïque.

(*) Séance du 31 mai 1965.

(1) E. Ficheur, *Carte géologique au* 50 000e, *Port-Gueydon-Azazga*, 1re édit., 1906.
(2) F. Ehrmann, *Carte géologique au* 50 000e, *Bougie*, 1re édit., 1936.
(3) P. Muraour, *Publication Serv, Carte géol. de l'Algérie*, 1956, nouv. série, bull. n° 7.
(4) L. Duplan, *Carte géologique au* 50 000e, *Bougie*, 2e édit., 1960.
(5) M. Durand Delga, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 296 et 431.
(6) A. Caire, *Bull. Serv. Carte géol. de l'Algérie*, 1957, nouv. série, bull. n° 16.

(*Laboratoire de Géologie dynamique de la Sorbonne,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

STRATIGRAPHIE. — *L'Urgo-Aptien du plateau des Pins, près de Nans (Var).* Note (*) de Mlle **Cécile Cornet**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Située au Nord de la série renversée de la Sainte-Baume et reposant sur le synclinal faillé de Crétacé supérieur du Plan d'Aups-Mazaugues, une série de collines formées de Lias, de Jurassique et de Crétacé inférieur fut très diversement interprétée, considérée comme autochtone par les uns et en recouvrement par les autres.

L'objet de la présente Note est la plus orientale de ces collines, celle du plateau des Pins, au Nord-Est du village de Nans.

Entouré à l'Ouest de dolomies néojurassiques et de calcaires séquaniens sur lesquels s'étale une mince couche de Bégudien et, à l'Est, de divers termes du Crétacé supérieur (mais surtout de Campanien), le plateau des Pins est constitué de dolomies néojurassiques, d'Urgonien et d'Aptien. Les dolomies sont en continuité, vers l'Ouest, avec le Jurassique des Plaines et au Sud, avec celles de la Liéné et de Nans. Elles sont autochtones et font corps avec le soubassement qui supporte les collines allochtones du Vieux-Nans, de Peyrueil et de Roqueforcade.

Mais la majeure partie du plateau des Pins est constituée de calcaires blancs, peu fossilifères, fréquemment dolomitisés que E. Haug et J. Pfender [1] ont rapportés à l'Urgonien et G. Corroy [2], partie au Portlandien supérieur, partie au Valanginien. Enfin, au centre de ce plateau apparaît, et tout le monde est d'accord, un cœur aptien découvert par E. Haug, mais signalé par J. Pfender [1].

Les calcaires blancs affleurent en bancs compacts, réguliers, sans aucune intercalation de marnes ou de calcaires marneux, montrant localement, aux environs immédiats de Nans, de petits Rudistes. Partout ailleurs, ce calcaire est macroscopiquement azoïque. C'est donc à la microfaune qu'il faut avoir recours pour identifier l'affleurement. J'ai prélevé de nombreux échantillons dans lesquels on observe [3] : *Trocholina* aff. *alpina* (Leupold), *T.* aff. *elongata* (Leupold), *Iraqia simplex* Henson, *Orbitolina* aff. *kurdica* Henson, *O. discoidea* Gras var. *delicata*, *O. conoidea discoidea* Gras, *O. lenticularis* Blum., *O. trochus* Silv., *Dictyoconus arabicus* Henson, *Chofatella decipiens* Schlumb., *Nautiloculina* sp., *Nummoloculina* sp., *Coskinolina* sp., *Haplophragmium* sp. A cette liste, s'ajoutent des *Miliolidæ*, des *Valvunidæ*, des *Rotaliidæ* ainsi que des Diploporées et des Dasycladacées dont les genres sont indéterminables. Ces fossiles excluent, sans ambiguïté, le Valanginien et l'Hauterivien et mettent en évidence l'Urgo-Aptien.

L'Aptien marno-gréseux repose au fond de deux dépressions, plus ou moins sinueuses, qui s'alignent à peu près suivant l'axe du plateau des Pins. Le plus important est l'affleurement méridional — le seul qui ait

été signalé jusqu'à présent — où, du Sud au Nord, on rencontre des marnes grumeleuses, puis des grès marneux passant à des grès à *Ostrea aquila*, *Trigonia carinata* Ag., *Pecten coquandi* Perron, *Alectryonia rectangularis* Roem, *Toxaster collegnoi* Sism. ([4]). Ainsi, le faciès et la faune s'accordent pour faire de ce gîte du Gargasien. Plus au Nord, mais toujours dans la dépression méridionale, les grès se chargent de gros silex branchus, à patine rousse, très abondants, et le faciès devient rapidement plus marno-calcaire, de couleur jaunâtre mais bigarré de vert et de rouille et où réapparaissent les Orbitolines.

Dans la dépression septentrionale, on retrouve le Gargasien, mais les faciès sont moins variés et se présentent souvent sous la forme de calcaires gréseux gris vert, riches en glauconie.

Le Gargasien est, comme on le voit, représenté par le faciès de Fontdouille, faciès rencontré dans la série renversée de la Sainte-Baume, mais absent dans la série normale de Riboux issue du bassin du Beausset, et rigoureusement inconnu sur l'isthme durancien.

L'absence totale de Portlandien supérieur calcaire et de Valanginien empêche de retenir l'hypothèse de G. Corroy ([2]) qui considère que le plateau des Pins représente un synclinal et pour qui le Gargasien serait transgressif sur le Valanginien. G. Denizot ([5]) admet que l'Aptien soit allochtone mais, comme G. Corroy, il attribue les faciès calcaires au Valanginien et au Portlandien supérieur. Faut-il alors admettre avec E. Haug ([6]) que l'Urgo-Aptien soit un lambeau de la série renversée apparaissant en fenêtre sous les dolomies néojurassiques, elles-mêmes en recouvrement ?

La végétation est abondante sur le plateau des Pins et il est malheureusement impossible d'observer sur le terrain si le lambeau urgo-aptien est en position normale ou renversée. De plus, les plongements ne sont jamais très forts, mais changent constamment de direction. L'Urgo-Aptien, d'ailleurs très dolomitisé, se comporte comme s'il avait été pris entre des masses en mouvements différentiels. Il reste cependant que le Gargasien apparaît au fond de dépressions, alors que l'Urgonien constitue les sommets, indice en faveur du renversement de la série.

La région de Nans appartient à l'isthme durancien : le synclinal du plateau du Plan d'Aups, ainsi que le soubassement des collines de Peyrueil et du Vieux-Nans sont caractérisés par la lacune complète de tout le Crétacé inférieur ([7]) jusqu'au Cénomanien inclus, remplacé par les dépôts de la bauxite. C'est donc à un domaine fondamentalement différent qu'appartiennent les collines du plateau des Pins qui comportent précisément de l'Urgonien et de l'Aptien.

L'Urgonien et l'Aptien sont abondamment représentés tant dans la série normale de Riboux (bassin du Beausset) que dans la série renversée (Sainte-Baume); mais il est possible de les différencier. Dans la série

normale, l'Urgonien est rarement dolomitique et l'Aptien souvent calcaire; ce dernier devient peu à peu marneux mais n'offre jamais le faciès de Fontdouille. Dans la série renversée, l'Urgonien est fréquemment dolomitique et l'Aptien est celui de Fontdouille; nous retrouvons là les caractères du Crétacé inférieur du plateau des Pins.

Tenant compte de sa position tectonique en contact direct avec le Jurassique supérieur et en série sans doute renversée, de son opposition stratigraphique avec la série autochtone de Nans, de sa parenté stratigraphique avec la série renversée de la Sainte-Baume, il est clair que l'îlot crétacé du plateau des Pins est allochtone, représentant un élément de la série renversée, entraînée très au Nord sous le chevauchement de la série normale qui forme par ailleurs l'essentiel des collines dites de Nans.

Par contre, les dolomies qui environnent l'Urgo-Aptien sont en continuité, ainsi que je l'ai déjà souligné, avec le Séquanien et les mêmes dolomies néojurassiques du dôme de la Lare. Leur autochtonie est évidente, ce qui infirme l'hypothèse que E. Haug fit à leur endroit.

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) J. Pfender, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 5, n° 4, 1934, p. 461-492.

(2) G. Corroy, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 41, n° 201, 1939, p. 61-184.

(3) Les déterminations paléontologiques sont de J. Sigal.

(4) Ces fossiles ont été signalés par J. Pfender (1934) [*cf.* note (1)].

(5) G. Denizot, *La tectonique du Crétacé moyen en Provence* (*France*) (*C. R. XIXe Congr. géol. Inter.*, Alger, 1952, sect. XIII, fasc. XIV, p. 343-349).

(6) Opinion rapportée par J. Pfender (1934) [*cf.* note (1)].

(7) Mis à part le Pic des Corbeaux dont le cas sera envisagé dans une prochaine publication.

(*Laboratoire de Géologie générale,*
Faculté des Sciences, Sorbonne, 1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Argiles à silex et craies à silex à l'Ouest et au Sud-Ouest du bassin parisien.* Note de M. **Claude Klein**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les « argiles à silex » de ces contrées sont, pour l'essentiel de leur volume, des formations résiduelles et autochtones.

Trois séries de constatations nous paraissent susceptibles d'orienter les discussions soulevées par l'association des argiles à silex et des craies à silex dans les régions considérées.

1. Les variations accidentelles et les variations systématiques de la puissance de la nappe des argiles a silex. — 1° *Les variations accidentelles* sont liées à l'existence de poches au toit des craies saines ainsi qu'à celle des « bonshommes de craie » : elles sont directement observables au long des falaises crayeuses, sur les versants de certaines vallées ou au front de nombreuses carrières; elles se manifestent encore, dans l'étendue des plateaux, à l'occasion du creusement des puits.

2° *Les variations systématiques.* — Dans le cadre d'une région donnée, la nappe des argiles à silex a une puissance minimale moyenne au-dessous de laquelle il est vain d'espérer rencontrer la craie et cette puissance varie d'une région à l'autre : elle est de 10 à 15 m dans le Roumois, de 15 à 20 m dans le Lieuvin, de 5 à 10 m dans le Pays d'Auge. Dans le Neubourg et le Pays d'Ouche elle se tient entre 20 et 25 m; elle atteint 25 à 30 m dans le Thimerais et même 30 à 35 m à l'intérieur du triangle Berchères-Puiseux-Marville; elle diminue au voisinage de « l'axe du Merlerault » : elle n'est plus que d'une quinzaine de mètres entre la Ferté-Fresnel et la Ferté-Vidame, de 5 à 10 m entre Moulins-la-Marche et Pontgouin, par Marchainville. En direction du Nord-Est, la réduction est aussi sensible : s'il faut creuser jusqu'à 10-15 m dans les parties méridionales et centrales de la plaine de Saint-André, la craie apparaît entre 5 à 10 m — et souvent moins — au Nord de Saint-André et au Sud de Dreux; au Nord-Est d'une ligne tirée de Louviers à Houdan par Évreux, les assises tertiaires reposent toujours directement sur la craie. L'amincissement n'est pas moins net dans le Chartrain et le Dunois; mais là nous avons pu, après Dollfus [1], nous convaincre de la subordination d'une argile à silex parfaitement caractérisée au Tertiaire continental ou lacustre [Cossonville (à l'Ouest d'Auneau); marnière de Villeau (près de Voves); région de Bonneval]. Entre Loir et Huisne, le résidu à silex mesure de 15 à 20 m de part et d'autre de la vallée de la Braye, de 20 à 25 m en Vendômois; il est plus modeste à proximité du front de la « cuesta de l'argile

à silex » et au sommet des buttes disposées en avant (5 à 10 m entre la Loupe et Montmirail, 10-12 m entre Ardenay et Bouloire, 5-10 m entre le Mans et la Flèche). En Touraine orientale et méridionale, enfin, l'épaisseur moyenne est de 20 à 25 m; elle décroît en Touraine occidentale et en Anjou (5 à 10 m entre Langeais et Mouliherne).

2. Le bilan des silex dans les argiles a silex et dans les craies a silex. — 1° *Dans les argiles à silex.* — Il est difficile de produire des moyennes car le pourcentage des silex varie d'une région à l'autre et, en un lieu donné, de la base au sommet de la nappe. On peut toutefois avancer que, sauf exception locale, il ne descend jamais au-dessous de 50 % dans les parties profondes et qu'il peut s'élever à 80 %; il oscille le plus communément entre 65 et 75 %. Dans les parties hautes, par contre, et sur les versants des vallées, l'importance relative de la gangue (argile ou sable plus ou moins intimement mélangés) est plus grande et la fragmentation des silex plus poussée : cette double particularité n'avait pas échappé aux géologues du siècle dernier (de Caumont, Passy, d'Archiac, Laugel, Hébert, etc.).

2° *Dans les craies à silex.* — Si les craies cénomaniennes sont pauvres en silex, les craies sénoniennes sont beaucoup mieux pourvues. La craie campanienne exploitée entre Mantes et Mézières par les Ciments Français en contient environ 8 % de son volume; les estimations que nous avons pu faire en Drouais (le Petit Chérisy, les Corvées, Tréon, etc.), au long de la vallée de l'Eure [à Coulombs (près de Nogent-le-Roi), au Parc (près de Maintenon)] ou en Thimerais [la Grande Touche (au Nord de Blévy)] montrent que ce taux peut atteindre 15 à 20 %. Les craies turoniennes occupent une position intermédiaire (3 à 5 %); mais le résidu argileux de leur dissolution représente 10 à 20 % de la roche dans certaines contrées du haut Perche (Laigle, Irai, Senonches) (2) et du Maine (Soulitré) (3).

3° Si l'on observe que c'est essentiellement aux dépens des craies sénoniennes (riches en silex) et turoniennes (souvent marneuses) que les argiles à silex se sont constituées, il est légitime de considérer ces dernières (10 à 30 m) comme un résidu *in situ* de la karstification des craies disparues (50 à 150 m). L'absence quasi constante de marques d'usure mécanique sur les silex impose la même conclusion.

3. Le témoignage des argiles blanches a silex, a cherts et a Spongiaires du Sud-Ouest du bassin parisien. — 1° L'originalité des argiles à silex tourangelles vis-à-vis des argiles à silex normandes est bien connue : leur teneur en silice est plus élevée (de 60 à 75 % — dont 30 à 35 % de quartz — contre 45 à 55 %); leur teneur en alumine est plus faible (15 à 20 % — et même moins à Vierzon — contre 20 à 25 %); le fer n'est qu'à l'état de traces (0,6 à 1,8 % contre 6 à 10 %). L'analyse minéralogique des terres réfractaires de Langeais (La Rouchouze, Pont-Boutard) a révélé la présence de kaolinite et, à titre très subordonné, d'halloysite. Dans cette

gangue silico-alumineuse on rencontre des silex vrais, mais surtout des cherts plus ou moins altérés et de très nombreux débris de Spongiaires.

2° Or les « craies » saines sous-jacentes sont bien différentes des craies typiques du centre du bassin de Paris ainsi qu'A. de Grossouvre et L. Cayeux l'ont montré. La « craie de Villedieu » est parfois assez riche en spicules d'éponges pour former une véritable spongolite : la craie siliceuse de Langeais, qui répond à cette définition, renferme 85,2 % de silice, 2,64 % d'alumine et 1,11 % de sesquioxyde de fer ([4]). A titre de comparaison, la craie campanienne de Mantes a livré 1,4 % de SiO_2, 0,5 % de Al_2O_3 et 0,18 % de Fe_2O_3. Les craies turoniennes de la Touraine sont certes moins différentes de leurs équivalents septentrionaux mais les taux de l'insoluble (quartz détritique, mica, etc.) y sont plus élevés (10 à 25 %). En Anjou, les craies sableuses et même les sables francs envahissent certains niveaux du Turonien et la plus grande partie du Sénonien.

3° La comparaison des « argiles blanches à silex » du type Langeais avec les « craies » de la partie Sud-Ouest du bassin parisien milite donc également en faveur de l'autochtonie du résidu à cherts et à Spongiaires de ces contrées.

Conclusions. — Le bilan des silex et des cherts inclus dans les craies des bordures occidentales du bassin et dans le résidu présumé de leur décalcification d'une part, l'étude des variations régionales du faciès de ce résidu dans ses rapports avec la composition des roches mères associées d'autre part, témoignent ainsi dans le même sens : *les « argiles à silex » sont, pour l'essentiel de leur volume, des formations résiduelles et autochtones.*

Le bilan des argiles, tant quantitatif que qualitatif, ne permet cependant pas — en l'état actuel de la recherche — d'étendre la conclusion à la totalité de la formation. Le bilan du fer suggère de même l'idée d'un enrichissement *per descensum.* Mais les mécanismes de la karstification n'excluent nullement de tels apports; bien au contraire : E. Van den Broeck, Stan. Meunier et P. Urbain ont tour à tour fait observer que le travail des eaux d'infiltration ne se réduisait pas à une simple mise en solution des carbonates. Il est nécessaire de tenir compte, outre des migrations du fer, des mouvements de la silice — les silex ont perdu de 20 à 55 % de leur poids dans les parties hautes de la nappe ([5]) — et de ceux des diverses substances tenues en solution, en pseudosolution ou en suspension dans les eaux percolantes. Enfin, l'approfondissement des poches karstiques a favorisé l'incorporation plus ou moins intime au résidu *in situ* de la dissolution des craies d'une partie des matériaux allochtones en transit dans le plan topographique (sables et argiles) ou des produits de leur cimentation (ladères, perrons, poudingues, etc.).

L'hétérogénéité souvent signalée des argiles à silex superficielles (le diluvium rouge des anciens auteurs, le bief à silex des auteurs modernes) procède de cette circonstance. Le grand élément de singularité de l'évo-

lution karstique des craies à silex réside dans le fait que le taux global de l'insoluble est beaucoup plus élevé dans ces roches (de 10 à 30 %) que dans la plupart des autres roches carbonatées (de 2 à 5 %) : au lieu d'un karst nu, elle conduit à l'élaboration d'un karst couvert, d'un cryptokarst (6).

(1) G. F. Dollfus : *a. Bull. Soc. géol. Fr.*, 3e série, 19, 1891, p. 883-900; *b. Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 16, no 107, 1904-1905, p. 1-46.

(2) P. Bizet, *Bull. Soc. géol. Norm.*, 9, 1882, p. 37-55, *cf.* p. 52.

(3) A. Guillier, *Géologie du département de la Sarthe*, 1886, *cf.* p. 272.

(4) L. Cayeux, *Mém. Carte géol. Fr.*, 1929, *cf.* p. 288.

(5) Ch. Friedel, *Comptes rendus*, 81, 1875. p. 979.

(6) A. Penck, *Mélanges Cvijic*, 1924, p. 175-197; H. Baulig, *Thèse*, 1928, p. 506, note (2).

(*Institut de Géographie, 191, rue Saint-Jacques, Paris, 5e.*)

IONOSPHÈRE. — *Détermination de la trajectoire des signaux engendrés par un émetteur ondes longues et propagés dans le mode sifflement.* Note (*) de MM. **Jean Delloue** et **Michel Garnier**, présentée par M. Jean Coulomb.

La trajectoire des échos gyroélectriques d'un émetteur peut être déterminée au moyen des caractéristiques des sifflements enregistrés simultanément.

L'utilisation d'un émetteur pour l'étude du mode sifflement présente certains avantages, mais le temps de propagation n'est obtenu qu'à une seule fréquence. Les sifflements radioélectriques donnent par contre le temps de propagation à toutes les fréquences où de l'énergie est décelable : il est alors possible, grâce à l'effet de nez ([1]), de déterminer la ligne de force trajectoire de l'énergie.

L'enregistrement simultané des sifflements radioélectriques et des signaux de même espèce engendrés par des émetteurs (échos gyroélectriques), permet de déterminer la trajectoire suivie par ces derniers.

Le temps de transit de la composante spectrale f est

$$T(f) = D f^{-\frac{1}{2}}, \qquad \text{avec} \quad D(f) = \frac{1}{2c}\int \frac{f_0 f_{\rm H}}{(f_{\rm H}-f)^{\frac{3}{2}}}\,dl. \tag{1}$$

Cette intégrale peut être évaluée si f_0 et $f_{\rm H}$ sont connues le long de la trajectoire. Une hypothèse raisonnable et en bon accord avec l'expérience consiste à supposer un modèle d'ionisation gyrofréquence :

$$f_0 = K f_{\rm H}^{\frac{1}{2}} \tag{2}$$

et à admettre que le champ magnétique terrestre est dipolaire. Smith ([2]) a montré qu'on pouvait alors écrire avec une bonne approximation

$$D = D_0 S\left(\frac{f}{f_n}\right), \tag{3}$$

avec

$$D_0 = \frac{1}{2c}\int \left(\frac{f_0}{f_{\rm H}^{\frac{1}{2}}}\right) ds = \frac{K}{2c}L, \tag{4}$$

D_0 étant la dispersion limite pour la fréquence zéro et L la longueur de la ligne de force trajectoire, et

$$S\left(\frac{f}{f_n}\right) = \frac{2}{\pi}\,\frac{E\left[\left(0{,}386\frac{f}{f_n}\right)^{\frac{1}{2}}\right]}{1-0{,}386\left(\frac{f}{f_n}\right)}. \tag{5}$$

La fréquence f_n est la fréquence de nez de la trajectoire, liée à la gyrofréquence minimale $f_{\rm H_1}$ et à la latitude géomagnétique λ_0 du pied

de la ligne de force dipolaire par

(6) $$f_n = 0,386 f_{H_1}$$

et

(7) $$f_n = 3,42 \cdot 10^5 \cos^6 \lambda_0.$$

L'analyse des sifflements permet de déterminer le paramètre magnétosphérique K. En effet, la détermination de f_n conduit à celle de λ_0 pour la trajectoire [éq. (7)] dont il est alors possible de calculer la longueur L. La connaissance de la dispersion D_0 donne alors K [éq. (4)]. Il est commode pour l'exploitation de tracer les courbes $D_0(f_n)$ pour diverses valeurs de K (*fig.* 1) et de trouver K par interpolation.

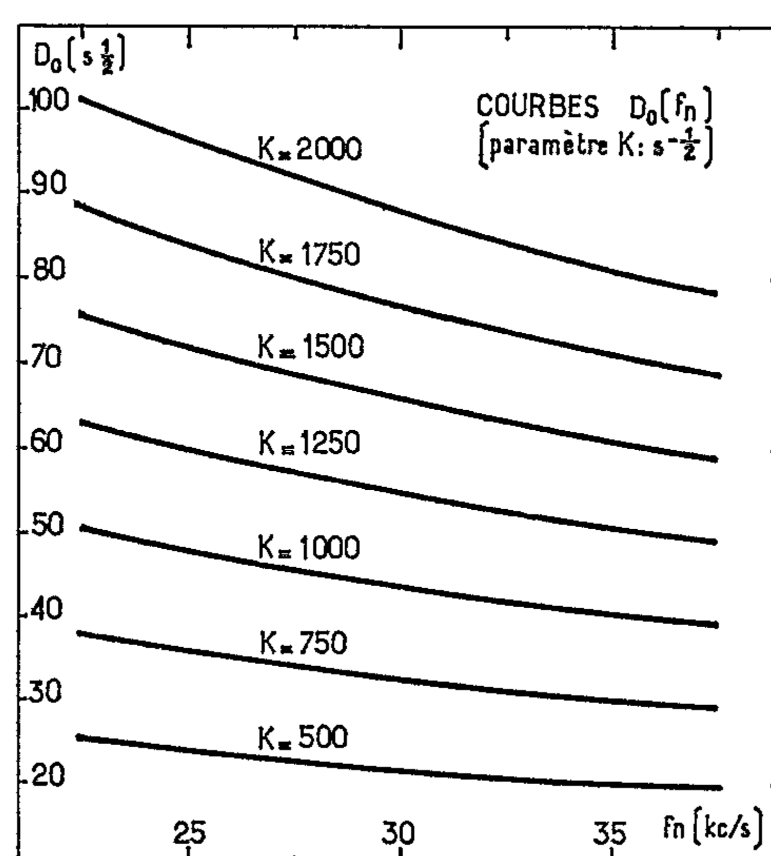


Fig. 1.

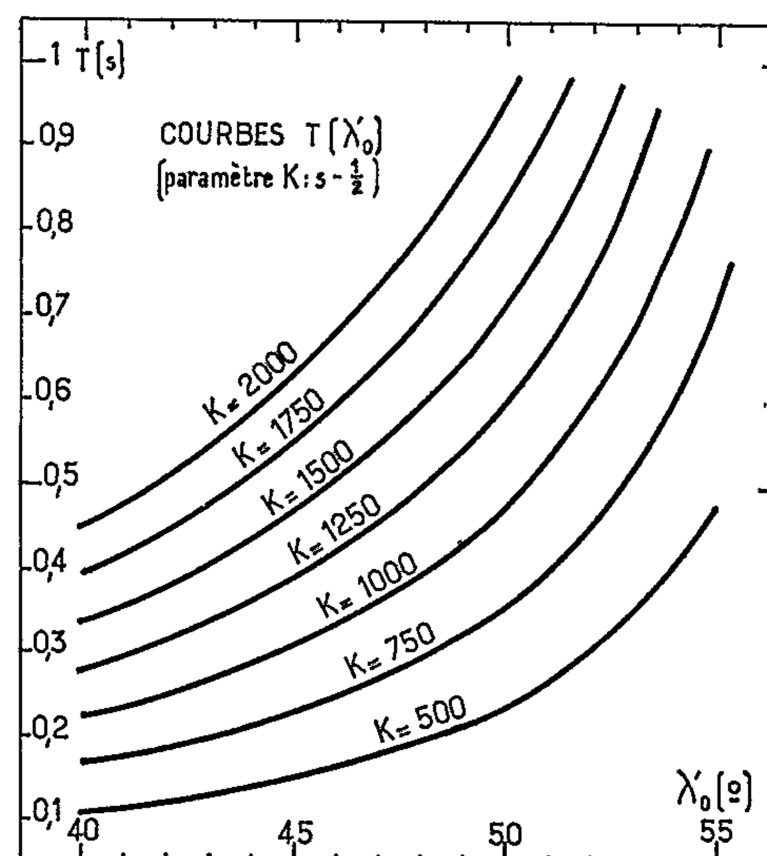


Fig. 2.

On fait alors l'hypothèse que la région de la magnétosphère à travers laquelle se sont propagés les échos de l'émetteur est caractérisée par le même paramètre K. Cette hypothèse est d'autant plus valable que les trajectoires des sifflements et celles des échos sont plus voisines; elle risque cependant d'être inacceptable lors de certains orages magnétiques qui produisent un décrochement dans le profil d'ionisation à une altitude fonction de l'importance du phénomène ([3]).

Le temps de transit des échos de l'émetteur à la fréquence f le long de la ligne de force de latitude géomagnétique λ'_0 dans une magnétosphère de paramètre K est [éq. (1), (3) et (4)] :

$$T(f, \lambda'_0) = f^{-\frac{1}{2}} D(f, \lambda'_0), \qquad \text{avec} \quad D(f, \lambda'_0) = \frac{K}{2c} L(\lambda'_0)\, S(f, \lambda'_0).$$

On trace ainsi les courbes $T(\lambda'_0)$ pour diverses valeurs de K (*fig.* 2) et la mesure du temps de transit sur les enregistrements donne immédia-

tement, K étant connu grâce aux sifflements, la latitude géomagnétique λ'_0 de la ligne de force trajectoire.

Au cours des mois de juillet et août 1964, des signaux émis par l'émetteur ondes longues de Sainte-Assise (16,8 kc/s) et propagés dans le mode sifflement ont été observés à Grahamstown (Afrique du Sud) au voisinage du point conjugué magnétique ([4]). Le 21 juillet, entre 18.25 et 18.55 T. U., les caractéristiques des sifflements enregistrés simulta-

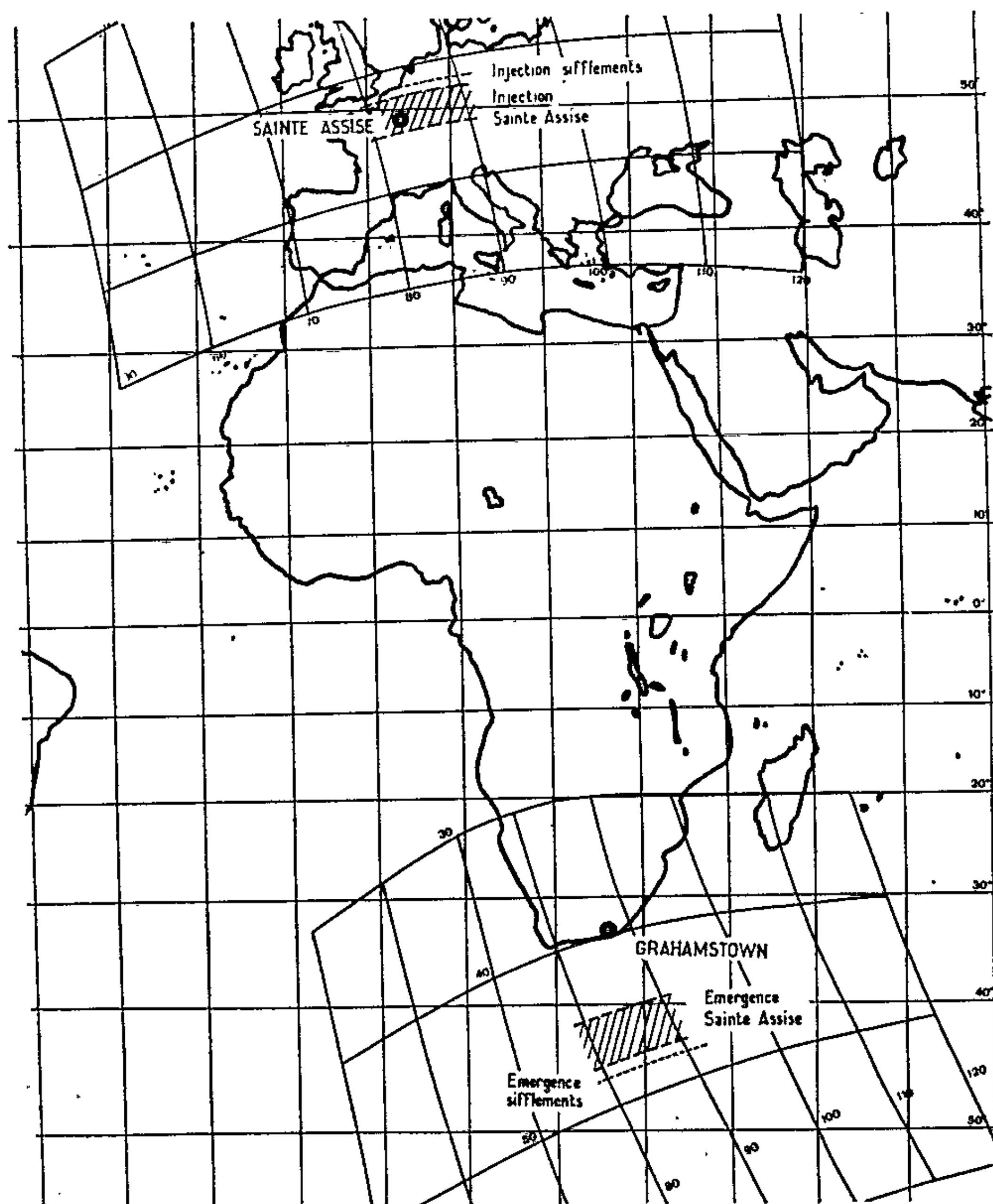


Fig. 3.

nément sont restés sensiblement les mêmes pendant toute la période :

$$D_0 = 57\ s^{\frac{1}{2}}; \qquad f_n = 30\ kc/s.$$

La latitude géomagnétique de la ligne de force dipolaire était $\lambda_0 = 48°12'$ et le paramètre magnétosphérique K valait $1300\ s^{-1/2}$. Le temps de transit T des signaux de Sainte-Assise propagés dans le mode sifflement était de 0,4 à 0,5 s : la latitude géomagnétique λ'_0 de leur trajectoire variait donc de 44°30' à 47°30'. Pour ces valeurs des paramètres, des erreurs de $1\ s^{1/2}$ sur D_0 et de 1 kc sur f_n ($D_0 = 57 \pm 1$; $f_n = 30 \pm 1$) conduisent à une erreur de $40\ s^{1/2}$ sur K ($K = 1300 \mp 40$), soit une précision de 3 %. Si le temps de transit est connu à 10 ms près ($T = 0,45 \mp 0,01$), l'erreur sur la latitude géomagnétique de la trajectoire est de 40 minutes d'arc.

Les calculs précédents ont utilisé le modèle dipolaire pour le champ terrestre et le modèle gyrofréquence pour l'ionisation. Dans la mesure où la plus grande partie de la dispersion provient des régions à haute altitude où ces modèles sont valables, on acceptera au stade actuel l'erreur commise en étendant ces modèles jusqu'au sol. Mais, dans la mesure où le guidage est effectif tout au long de la ligne de force, les points d'émergence et d'injection peuvent être notablement éloignés des parallèles géomagnétiques correspondants. L'existence de l'anomalie magnétique d'Afrique du Sud doit dans le cas étudié conduire à des écarts importants.

Un développement à cinq coefficients [([5]), ([6])] permet de tracer le quadrillage latitude-longitude des pieds des lignes de force définies à haute altitude par leurs paramètres géomagnétiques (*fig.* 3). La correction en latitude dépend beaucoup de la longitude. Or, les modèles de révolution adoptés dans le calcul des trajectoires ne permettent pas de déterminer la longitude. Une hypothèse est nécessaire : on adoptera dans le cas présent 85°E comme longitude géomagnétique moyenne à haute altitude.

La zone d'injection des sifflements se situait alors sur une ligne Newhaven-Ostende. L'examen des localisations de sources d'atmosphériques fournies par le réseau goniométrique anglais Sferics a montré qu'entre 18.50 et 19.00 T. U. plusieurs foyers orageux violents existaient dans la région Portsmouth-Brighton, c'est-à-dire pratiquement au pied des trajectoires. La zone d'émergence des sifflements se situait à 1300 km au Sud - Sud-Est de Grahamstown. La zone d'injection des signaux de Sainte-Assise s'étendait entre une ligne Cherbourg-Bruxelles et une ligne Nantes-Nancy. La zone d'émergence se situait à 800-1200 km au Sud - Sud-Est de Grahamstown. Il est à remarquer que l'emploi d'un nombre plus élevé de coefficients de Gauss, par exemple 48, tendrait à déplacer les zones d'émergence de 200 à 300 km vers le Nord, c'est-à-dire à diminuer les distances des régions d'émergence à Grahamstown et à déplacer de 100 à 150 km vers le Nord les zones d'injection.

(*) Séance du 31 mai 1965.

(1) R. L. Smith, *J. Geophys. Res.*, 66, 1961, p. 3709.
(2) R. L. Smith, *Ph. D.*, Stanford University, 1960.
(3) D. L. Carpenter, *J. Geophys. Res.*, 68, 1963, p. 1675.
(4) J. Delloue et M. Garnier, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6169.
(5) B. Hultqvist, *Arkiv för Geofysik*, 3, 1958, p. 63.
(6) P. N. Mayaud, *Ann. Géophys.*, 16, 1960, p. 278.

(*Physique de l'Exosphère,*
Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.)

ENTOMOLOGIE. — *Anomalies à la naissance chez* Myzus persicæ (Aphididæ) *provoquées par une température de* 30°C. Note (*) de MM. **Lucien de Reggi** et **Jean-Claude Delmas**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La fécondité du Puceron *Myzus Persicæ*, mesurée globalement à des températures constantes, varie remarquablement peu dans des limites allant de 10 à 25°C ([1]). Mais au-delà, l'activité de reproduction décroît très rapidement avec l'augmentation de la température, et elle cesse pratiquement à 30°C ([2]) où la mortalité larvaire est très forte.

Il apparaît donc que de 25°C, température à laquelle une fécondité élevée conjuguée à un développement larvaire rapide favorise la pullulation des pucerons, à 30°C qui est une température létale pour l'espèce, la physiologie du développement et de la reproduction est profondément modifiée, comme c'est le cas chez de nombreux poëcilothermes.

Nous nous proposons de préciser ici quelques effets de cette température limite, observés chez *Myzus persicæ*.

Matériel et méthode. — Les pucerons étudiés proviennent de deux souches différentes. L'une est élevée au laboratoire depuis décembre 1960 sous sa forme parthénogénétique et aptère ([3]). La seconde est une souche sauvage recueillie sur chou de serre, en mars 1965. Les animaux en expérience sont enfermés isolément, à leur naissance, dans de petites boîtes de matière plastique transparente de diamètre 5 cm. La nourriture, renouvelée quotidiennement, est constituée de feuilles de chou découpées à l'emporte-pièces. Le végétal maintient à l'intérieur des enceintes une humidité relative de l'ordre de 80 %.

Les boîtes d'élevage sont laissées 8 jours dans une étuve réglée à 20°C, où les larves achèvent leur développement. Elles sont ensuite transférées à 30°C. Dans ces conditions, les pucerons se reproduisent et l'on note chaque jour le nombre et l'aspect des larves nouvellement apparues, qui sont aussitôt séparées de leur mère, puis éliminées.

Observations. — Dans le cadre de cet exposé, nous nous limiterons à la description globale du phénomène observé. Une étude plus détaillée sera présentée par ailleurs ([4]).

L'exposition des pucerons adultes, de l'une ou de l'autre souche, à une température de 30°C n'a pas d'incidence immédiate sur les jeunes qui en sont issus. Mais 48 h après apparaissent des anomalies qui affectent bientôt tous les nouveau-nés, à des degrés variables (*fig.* 1). Les moins atteints, présentant des troubles plus ou moins graves de la motricité et de l'équilibre, se montrent inaptes à se fixer à la surface foliaire et à se nourrir; ils se révèlent donc non viables. Ces manifestations peuvent s'accompagner de malformations des tibias postérieurs qui présentent une courbure anormale. Enfin, de manière générale, les larves paraissent se débarrasser

difficilement de leur cuticule embryonnaire qui souvent est incomplètement éliminée, et entrave les tarses postérieurs. Dans les cas extrêmes — environ 20 % du total — les larves sont déposées sur le support sans qu'elles puissent déployer leurs appendices. Antennes, rostre et pattes demeurent étroitement appliqués au corps du nouveau-né (*fig.* 2) qui ne peut se libérer de sa cuticule, à la suite, semble-t-il, d'une paralysie presque totale; l'insecte dans cet état n'est animé que de très faibles mouvements abdominaux.

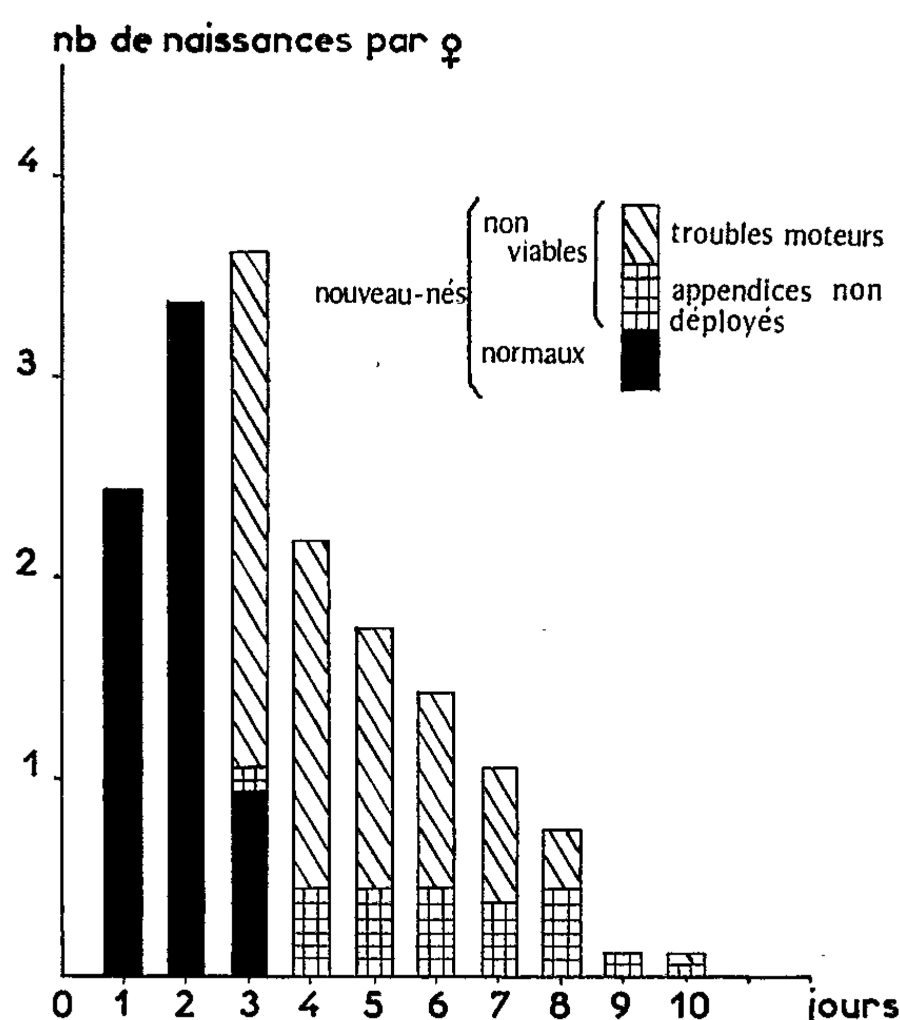


Fig. 1. — Fréquence des naissances normales et anormales selon la durée d'exposition à 30°C.
Le temps zéro marque le début de la vie adulte et du traitement thermique.

Conclusions. — L'application d'une température constante de 30°C à des femelles parthénogénétiques de *Myzus persicæ* se traduit après un temps de latence de quelques jours, par une réduction du nombre des naissances et par des anomalies affectant la nouvelle génération à des degrés divers. En particulier, certaines larves ne peuvent pas déployer leurs appendices et ont un aspect caractéristique d'individus *prématurés*. Ce fait ne présente pas un caractère extraordinaire chez un organisme vivipare comme le Puceron, et à toutes les températures apparaissent, en nombre très restreint, des larves qui restent enfermées dans leur enveloppe embryonnaire [5]. Mais le cas que nous avons étudié se distingue par la fréquence particulièrement élevée des anomalies de ce type. Il ne fait pas de doute que ce sont les conséquences d'un choc thermique qui atteint soit l'appareil génital maternel, soit l'embryon, ou bien encore

les deux à la fois. On sait déjà que le début du développement embryonnaire est perturbé par une température constante de 28°C, chez *Macrosiphum rosæ* ([6]).

Les modalités d'apparition des anomalies décrites et les différents degrés qu'elles présentent, laissent penser que le fractionnement du « stress » thermique par le jeu de schémas expérimentaux appropriés doit entraîner des réponses variables. Par exemple, nous avons constaté

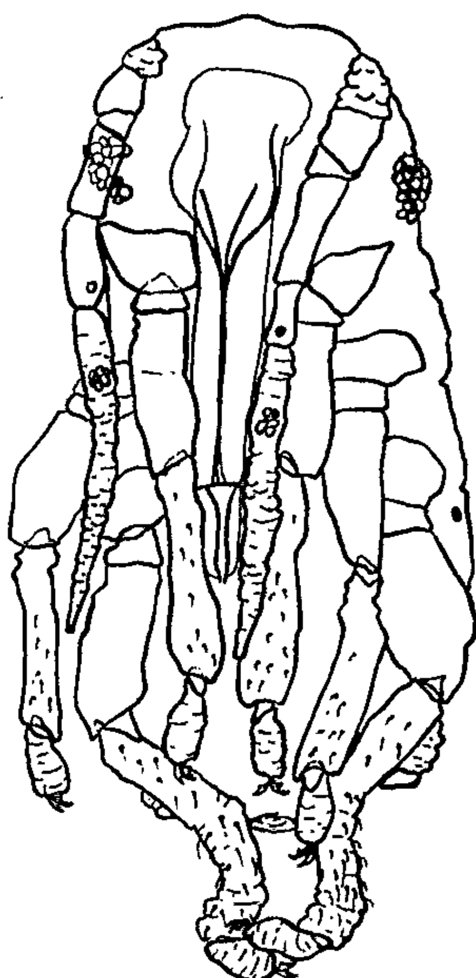


Fig. 2. — Aspect d'un Puceron à la naissance issu d'une femelle exposée à 30°C. Le traitement histologique a rendu possible un léger décollement des appendices. On remarque la déformation des tibias postérieurs.

qu'une température de 30°C n'induit pas de naissance anormale si elle alterne avec une température de 10°C à raison de 12 h par jour. Cela implique qu'à basse température il s'opère la réparation des dommages causés par la chaleur. Ainsi, il est montré que les anomalies à la naissance que nous avons observées ouvrent une perspective intéressante dans l'étude des lésions dues aux températures létales ou sub-létales, et de leur restauration.

(*) Séance du 9 juin 1965.

([1]) A. Weed, *J. Econ. Ent.*, 20, 1927, p. 150-157.
([2]) C. A. Barlow, *Canad. J. Zool.*, 40, n° 2, 1962, p. 145-156.
([3]) J. M. Legay et L. de Reggi, *Bull. Soc. Lin.*, Lyon, 7, 1964, p. 256-263.
([4]) J. C. Delmas, *Thèse de 3e cycle de Biologie animale appliquée*, Lyon (sous presse).
([5]) H. M. Graham, *Univ. Calif. Publ. Entomol.*, 16, n° 2, 1959, p. 47-80.
([6]) M. A. Boschetti et A. M. Pagliai, *Caryologia*, 17, n° 1, 1964, p. 203-218.

(*Laboratoire de Zoologie expérimentale de la Faculté des Sciences de Lyon.*)

ENTOMOLOGIE. — *Nouvelles observations sur la faculté d'orientation du Hanneton commun* Melolontha melolontha *L.* (*Coléopt. Scarab.*) Note (*) de MM. **Albert Couturier**, **Francis Antoine**, **Pierre Blaisinger** et **Francis Jacky**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

1. La faculté d'orientation de *Melolontha melolontha* L. n'est pas troublée par l'ablation des antennes.
2. Les femelles maintenues vierges présentent une ovogenèse analogue à celle des femelles fécondées et leur vol de ponte s'effectue de la même manière, c'est-à-dire en sens inverse du vol préalimentaire.

Nous avons établi, il y a quelques années, que les migrations du Hanneton commun *Melolontha melolontha* L. étaient caractérisées par l'orientation prise au cours du premier vol d'arrivée en forêt, appelé aussi vol préalimentaire. Le vol de ponte s'effectue toujours selon la même direction, mais en sens inverse (A. Couturier et P. Robert, 1956, 1958, 1962) [1].

1. Rôle des antennes dans les vols orientés du Hanneton. — Au cours du printemps 1962, les antennes de divers insectes en expérience furent coupées avec de fins ciseaux après anesthésie au CO_2.

a. Vol préalimentaire d'orientation. — Les femelles immatures capturées la veille au soir sous des filets au sortir du sol ont été opérées le lendemain matin avant le lâcher. Vingt individus avaient les antennes entièrement enlevées (*a* 0), 20 autres conservaient le premier article (*a* 1), quatre séries de 10 portaient une mutilation d'un seul côté (*a* 0 gauche, *a* 0 droit, *a* 1 *g*, *a* 1 *d*). Il n'a pas été observé de différence appréciable entre les femelles témoins de même origine (16 départs) et les mutilées (*a* 0 : 9 départs; *a* 1 : 11; *a* 0 *g* : 7; *a* 0 *d* : 6; *a* 1 *g* : 5; *a* 1 *d* : 2).

A l'envol les insectes forment dans tous les cas les quelques spires lentes, plus ou moins en 8 et situées généralement de 1,80 m à 3 m du sol, qui caractérisent la prise de contact avec le site. Le Hanneton se dirige ensuite vers la lisière la plus proche.

b. Vol de ponte. — L'étude a porté d'une part sur des femelles capturées au cours d'un vol de ponte, dont une partie a été mutilée. D'autre part, elle a été suivie sur des insectes récoltés pendant un vol préalimentaire, puis élevés au laboratoire jusqu'à la fin de l'ovogenèse. Dans ce dernier cas, les bêtes ont été opérées soit à la fin de l'élevage, soit au milieu de celui-ci.

Dans tous les lâchers de dépaysement effectués à 17 km au Nord du foyer d'origine, les femelles mutilées se sont comportées de la même manière que les témoins, en particulier les préalimentaires mis en élevage ont pris le sens inverse de celui observé au moment de leur capture (*fig.* 1 et 2).

Le comportement des hannetons pendant les vols orientés, préalimentaire et de ponte, n'est pas modifié par l'ablation des antennes. Celles-ci ne portent donc pas d'organes sensoriels capables de recevoir les stimulus d'origine cosmique (encore inconnus) qui permettent à ces insectes de reconnaître leur direction.

2. Comportement des femelles maintenues éloignées des mâles. — Des femelles vierges récoltées au vol crépusculaire d'arrivée en forêt, fin avril 1964, dans le foyer de Wissembourg (Bas-Rhin) ont été élevées au laboratoire à Colmar : les unes mêlées à des mâles, les autres sans mâle.

L'ovogenèse s'est poursuivie d'une manière analogue dans les deux cas. Le moment venu, les femelles pleines ont été relâchées le matin à Colmar, c'est-à-dire à environ 100 km au Sud de leur lieu d'origine. Elles ont

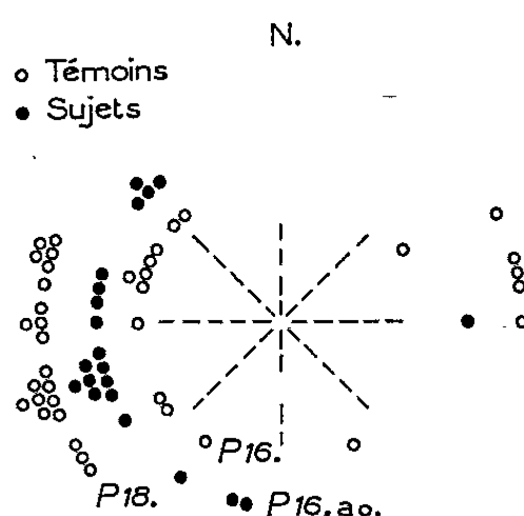


Fig. 1.

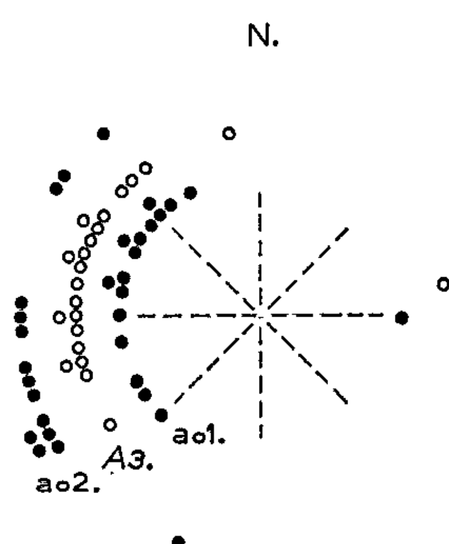


Fig. 2.

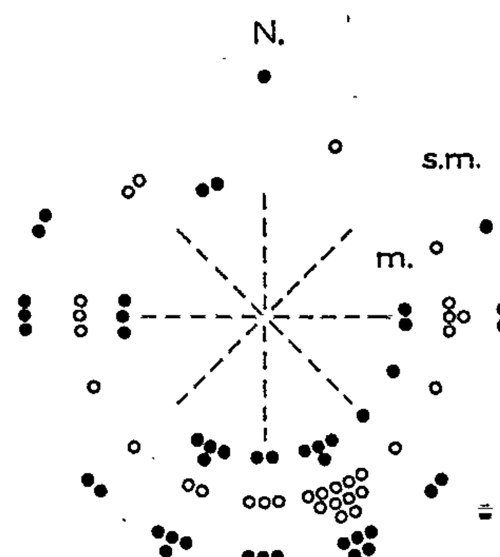


Fig. 3.

Fig. 1. — Origine : vol crépusculaire de ponte en direction Ouest à Rouffach (Haut-Rhin). Lâcher de dépaysement le matin au camp d'aviation de Colmar.

P 16 : Vol du 16 mai 1962, lâcher le 18 après un jour à + 2°C à l'obscurité (13 départs).
P 16 *a*. 0. : Idem, antennes entièrement coupées peu avant le lâcher (21 départs).
P 18 : Vol du 18 mai, lâcher le 30 mai après 11 jours à + 2°C à l'obscurité (26 départs).

Fig. 2. — Origine : vol crépusculaire préalimentaire du 3 mai 1962 en direction Est à Rouffach (Haut-Rhin). Lâcher de dépaysement après élevage jusqu'à la fin de l'ovogenèse, le matin au camp d'aviation de Colmar.

A 3 : Lâcher le 18 mai, après élevage et un jour à + 2°C à l'obscurité (22 départs).
a 0. 1 : Idem, antennes entièrement coupées peu avant le lâcher (17 départs).
a 0. 2 : élevage jusqu'au 8 mai, puis à + 2°C à l'obscurité pendant 10 jours (8-18 mai), antennes entièrement coupées le 18 mai et reprise de l'élevage jusqu'au 25 mai, placés à + 2°C à l'obscurité pendant 5 jours (23-30 mai). Lâcher le 30 mai (15 départs).

Fig. 3. — Origine : vol crépusculaire à l'Hôpital du Gros Bois (Doubs). Lâcher de dépaysement le 21 mai 1964, le matin, au camp d'aviation de Colmar (Haut-Rhin).

Témoins : vol de ponte du 17 mai, direction Sud-Sud-Est. Placés à + 2°C à l'obscurité pendant un jour du 20 au 21 mai (31 départs).

Sujets : Vol préalimentaire du 6 mai, direction Nord-Nord-Ouest, élevage au laboratoire jusqu'à la fin de l'ovogenèse, les uns avec mâles (*m* : 19 départs), les autres sans mâle (*s. m.* : 25 départs). Placés en chambre réfrigérée (17°C) pendant 5 jours (16 au 20 mai) puis à + 2°C à l'obscurité du 20 au 21 mai.

toutes présenté le même comportement de vol en sens inverse du vol préalimentaire, aussi bien chez les bêtes maintenues vierges (29 départs) que chez celles mises en présence de mâles avec lesquels elles s'étaient accouplées (39 départs).

Au laboratoire les vierges ont pondu un peu moins que les autres, mais ces ovocytes (non fécondés) n'ont pas éclos.

L'expérience a été répétée avec des insectes provenant de l'Hôpital du Gros Bois (Doubs). L'inversion du vol au moment de la ponte a été aussi observée. Le même sens a été pris par les femelles témoins récoltées au vol de ponte dans le foyer jurassien et relâchées quelques jours après à Colmar (31 départs) et par celles capturées au même endroit pendant un vol préalimentaire, élevées ensuite au laboratoire, les unes avec mâles (19 départs), les autres sans mâle (25 départs), puis libérées en même temps que les témoins à Colmar, c'est-à-dire à 130 km au Nord-Est du foyer originel (*fig.* 3).

Ainsi, les femelles vierges du Hanneton commun sont capables de former des ovocytes mûrs et de présenter le même vol de migration pour la ponte que les femelles s'étant accouplées, mais les ovocytes non fécondés sont stériles. L'ovogenèse s'établit en l'absence de mâles, elle détermine l'inversion de la direction prise au vol préalimentaire lorsque les ovocytes sont complètement développés. Les facteurs de ce déterminisme ne sont pas encore élucidés.

En conclusion, les antennes ne semblent jouer aucun rôle dans la faculté d'orientation du Hanneton commun, en outre cette faculté se manifeste de la même manière à la fin de l'ovogenèse chez les femelles fécondées et chez celles maintenues sans mâle.

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) A. Couturier et P. Robert, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 3121; *Ann. Epiphyt.*, 1958, p. 257-328; *Rev. Zool. agr.*, 61, 1962, p. 99-108.

(*Institut National de la Recherche Agronomique, Station de Zoologie agricole, Colmar, Haut-Rhin.*)

PHYSIOLOGIE. — *Modifications du métabolisme des lipides et des glucides entraînées par la surrénalectomie chez le Lapin.* Note (*) de M. **Bernard Desbals**, Mme **Pierrette Desbals** et M. **René Agid** ([1]), transmise par M. Albert Vandel.

La surrénalectomie chez le Lapin entraîne, en dehors des troubles classiques, une intense mobilisation des lipides se traduisant par une hyperlipémie considérable et un foie gras modéré. Le déterminisme de ces perturbations semble complexe et conduit à envisager une action propre de la corticotropine, distincte de sa propriété de stimuline.

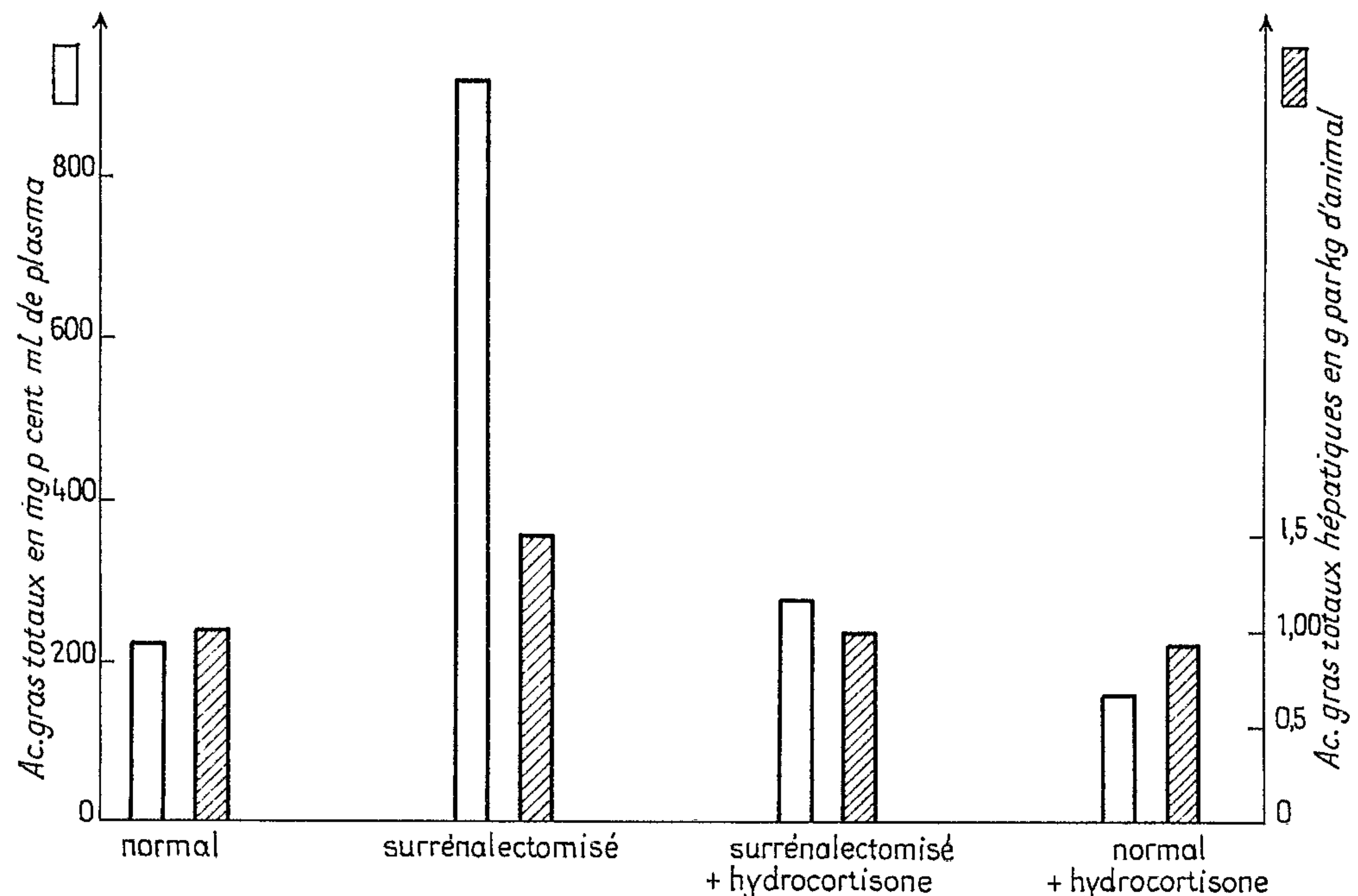
Les résultats concernant les effets de la surrénalectomie ont été surtout obtenus sur le Rat chez qui l'ablation des glandes surrénales est particulièrement aisée. Les données relatives à la physiologie de la corticosurrénale et au rôle de la corticotropine forment un ensemble dont l'interprétation est relativement satisfaisante; pourtant la physiopathologie hypophysaire et surrénalienne s'accorde parfois difficilement avec les schémas classiques. Ainsi, les hormones corticales passent généralement pour favoriser la mobilisation des lipides et l'ablation des surrénales pour empêcher la formation de foies gras, et cependant la surrénalectomie entraîne une déplétion rapide des réserves adipeuses. De même, certains auteurs émettent quelques réserves concernant le rôle de la corticotropine qui est classiquement limité à celui d'une stimuline.

Nous nous sommes proposés d'examiner les modifications entraînées par l'ablation des surrénales chez le Lapin où cette opération a été rarement pratiquée, en nous limitant dans un premier temps à l'étude des effets aigus consécutifs à la surrénalectomie.

Matériel et technique. — Notre expérimentation porte sur 60 lapins mâles soumis à un jeûne de 24 h avant l'ablation des glandes surrénales dont la technique a été décrite par ailleurs ([2]). Les lapins sont anesthésiés au pentobarbital (35 à 40 mg/kg) et sacrifiés en général 18 h après la surrénalectomie. Des prélèvements de sang permettent de suivre l'évolution du taux plasmatique du glucose, de l'urée, des acides gras et du cholestérol; le glycogène et les lipides hépatiques étant déterminés lors du sacrifice de l'animal.

Résultats. — Nous retrouvons chez le Lapin surrénalectomisé une partie des faits classiquement décrits chez le Rat. L'état général est précaire et en l'absence de tout traitement la mort survient fréquemment dans les premières 24 h. On note une élévation importante de l'urée sanguine, ainsi qu'une chute modérée du sodium plasmatique accompagnée d'une élévation du potassium. La glycémie s'effondre et parfois surviennent des convulsions; la chute du glycogène hépatique est plus tardive par suite de l'effet glycogénétique puissant du pentobarbital qui s'exerce pendant une vingtaine d'heures [([3]), ([4])].

Mais le résultat le plus original porte sur la circulation des lipides. On observe en effet, de façon constante, une élévation progressive, variable, mais énorme du niveau lipémique, le plasma devenant lactescent et le taux des acides gras s'élevant en moyenne de 230 à 920 mg pour 100 ml de plasma; certaines valeurs peuvent même atteindre et dépasser 2 000 mg pour 100 ml. L'augmentation du taux du cholestérol plasmatique bien que très nette est moins spectaculaire. Cette intense mobilisation de lipides se traduit également au niveau du foie où le taux des acides gras totaux



Acides gras totaux plasmatiques et hépatiques chez le Lapin normal et surrénalectomisé; effets de l'hydrocortisone.

Acides gras totaux plasmatiques : 18 h après la surrénalectomie, la lipémie est très élevée; cette augmentation est pratiquement empêchée par l'hydrocortisone qui, chez le Lapin normal, abaisse sensiblement le taux des acides gras circulants.

Acides gras totaux hépatiques : 18 h après la surrénalectomie le taux des acides gras hépatiques présente une augmentation de 50 %, augmentation totalement abolie par l'hydrocortisone qui, chez le Lapin normal, paraît diminuer le taux des graisses du foie.

passe en moyenne de 1,02 g/kg chez le Lapin normal à 1,50 g/kg, 18 h après la surrénalectomie (*figure*). Nous avons soigneusement vérifié que ni le pentobarbital, ni une opération à blanc n'entraînent de troubles de la circulation des lipides.

Toutes ces perturbations sont corrigées par l'administration précoce de succinate d'hydrocortisone à raison de 5 mg/kg par voie intramusculaire. Cette hormone entraîne d'ailleurs une chute variable de la lipémie chez le Lapin normal soumis à un jeûne correspondant (*fig.*). Dans un certain nombre de cas nous avons observé l'évolution des constituants plasmatiques pendant 2 à 3 jours ou davantage chez le Lapin surrénalectomisé;

on note une élévation continue de la lipémie, alors que la glycémie s'effondre totalement; dans ces cas également, l'hydrocortisone empêche un tel développement et l'on met facilement en évidence, lors d'injections répétées, un balancement des plus nets entre la glycémie et la lipémie. Dans d'autres cas, l'évolution est plus capricieuse, mais la lipémie se maintient toujours, même après plusieurs jours, à des niveaux relativement élevés.

Discussion. — Les troubles du métabolisme lipidique observés chez le Lapin surrénalectomisé ne correspondent pas à ceux qui sont classiquement décrits chez le Rat ou l'Homme, peut-être parce que le rôle des sécrétions corticosurrénaliennes est encore mal établi. Ainsi, on considère classiquement que l'administration d'hydrocortisone entraîne une mobilisation des graisses et inversement que l'ablation des surrénales empêche le développement de certains foies gras; pourtant quelques chercheurs décrivent une action hypolipémiante de la cortisone chez le Lapin (5) et le Chien (6) ainsi qu'une déplétion exagérée des lipides de réserve chez le Rat surrénalectomisé soumis au jeûne (7).

Dans nos expériences, l'énorme hyperlipémie et le foie gras modéré traduisent effectivement une mobilisation intense des lipides après la surrénalectomie. L'hydrocortisone au contraire inhibe totalement l'hyperlipémie et le foie gras chez le Lapin surrénalectomisé. Les faits observés ne sont pas dûs à un choc opératoire banal, et si l'on cesse l'administration d'hydrocortisone, l'animal survit quelques jours et le trouble lipidique se manifeste à nouveau, mais sous une forme généralement atténuée en rapport probablement avec l'amaigrissement, la perte d'appétit de l'animal et peut-être avec l'instauration d'un nouvel équilibre endocrinien.

Il n'est pas douteux que les troubles consécutifs à la surrénalectomie sont bien en rapport avec l'absence des hormones de la corticosurrénale, mais cela n'implique nullement qu'ils sont dus à la suppression des effets métaboliques propres des corticostéroïdes. On est en droit de se demander si un rôle propre, spécifique de la corticotropine ne pourrait pas également être envisagé. Afin de vérifier cette hypothèse de travail nous avons entrepris une série d'expériences pour mettre en évidence un effet métabolique direct de la corticotropine chez le Lapin, effet indépendant de l'action classique incontestable de cette hormone. Nos premiers résultats sont nettement en faveur de cette conception.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle Guinaudy.

(2) B. Desbals, *Thèse de 3e cycle*, Toulouse, 1962.

(3) Mme P. Desbals, *C. R. Soc. Biol.*, Toulouse, 1965 (sous presse).

(4) Mme P. Desbals, B. Desbals et R. Agid, *C. R. Soc. Biol.*, Toulouse, 1965 (sous presse).

(5) T. Cahn et J. Houget, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1009.

(6) A. Kaplan, S. Jacques et M. Gant, *Amer. J. Physiol.*, 191, 1957, p. 8.

(7) A. C. Lévy et E. R. Ramey, *Endocrinology*, 64, 1959, p. 586.

(Institut de Physiologie, Faculté des Sciences, 84, Grande-rue Saint-Michel, Toulouse, Haute-Garonne.)

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Données préliminaires sur l'électrophysiologie du cœur d'une Ascidie* : Ciona intestinalis *L.* Note (*) de MM. **Jean Brocas, Yves Saudray, Jean Thiebold** et **Jean Perrin**, présentée par M. Alfred Fessard.

L'exploration directe menée à différents niveaux sur le cœur de *Ciona intestinalis* L. permet de suivre les phénomènes électriques qui accompagnent les contractions du myocarde de cette Ascidie et de préciser le sens dans lequel se font ces contractions.

Le cœur des Ascidies est un tube contractile dont les deux extrémités, ouvertes, communiquent avec le sinus sous-endostylaire d'une part, le sinus viscéral d'autre part. Ce tube est contenu dans un espace limité par une membrane mince, la paroi péricardique.

La contraction cardiaque est le résultat du passage d'une onde de type péristaltique d'une extrémité à l'autre [(1), (2), (3)]. Le déplacement de cette onde peut se faire soit dans le sens sinus endostylaire (extrémité branchiale)-sinus viscéral, soit dans le sens inverse. L'inversion s'observe après une série plus ou moins longue de battements dans un sens. Les facteurs biologiques responsables de cette inversion ne sont pas connus.

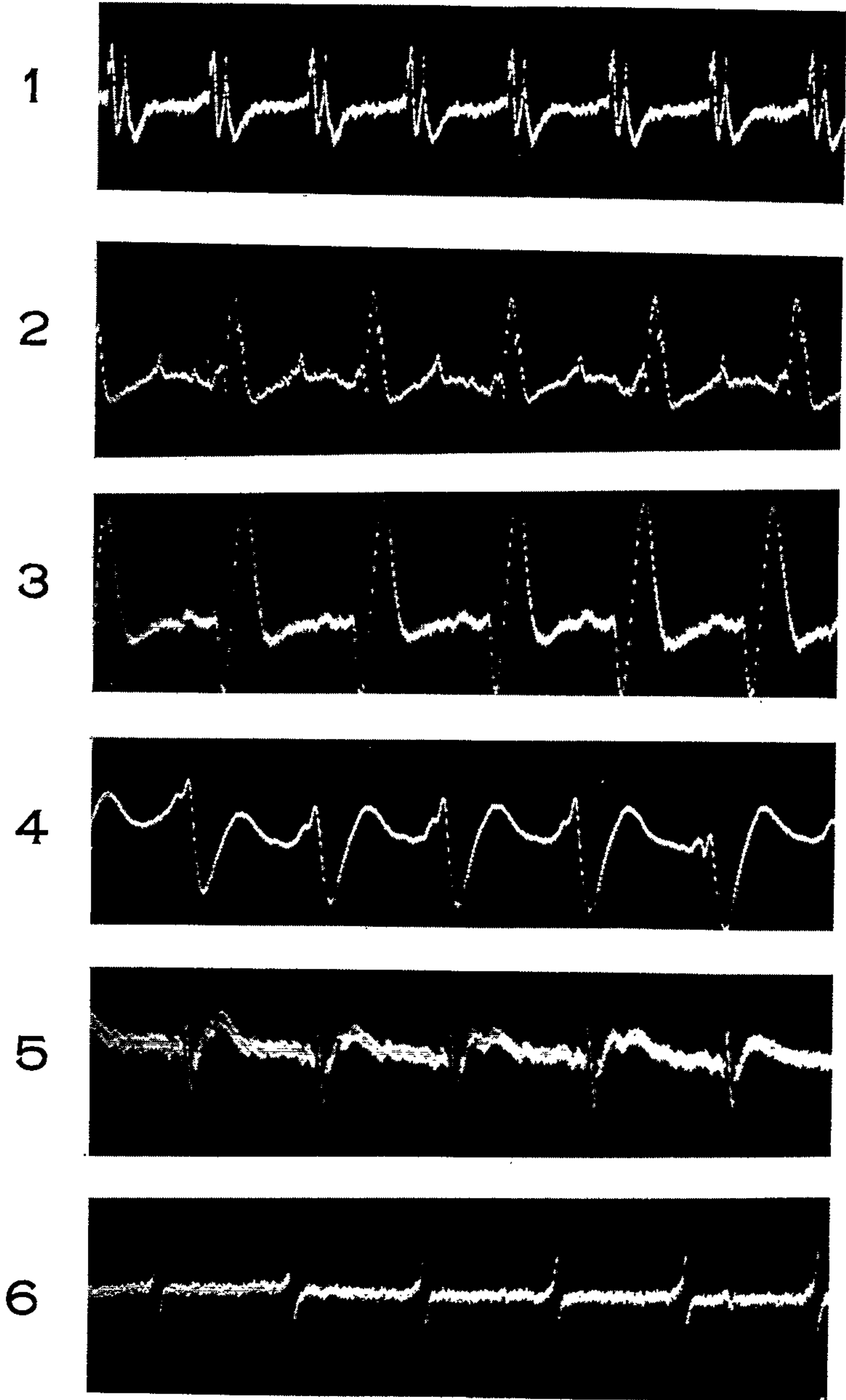
L'électrocardiographie nous a paru être une méthode de choix (4) pour préciser les modalités de la contraction myocardique et pour aborder le problème du déterminisme de l'inversion.

Nous nous sommes adressés pour cette étude à une Ascidie abondante dans le port d'Alger, *Ciona intestinalis* L., chez laquelle le tube cardiaque est infléchi en U.

Nous avons utilisé un montage de type Wilson. L'électrode exploratrice est constituée par un fil de cuivre de 50 ou 100 μ, parfaitement isolé par une gaine de verre. Les potentiels d'action, après amplification, sont enregistrés photographiquement sur un oscillographe cathodique.

L'animal est placé dans une cuvette emplie d'eau de mer. Après avoir pratiqué une fenêtre dans la tunique et une courte incision dans les téguments, nous amenons l'électrode exploratrice au contact de l'organe cardiopéricardique à l'aide d'un appareil stéréotaxique. Toutes ces manipulations sont effectuées dans le champ d'un microscope binoculaire.

1. *Structure de l'électrocardiogramme.* — L'électrocardiogramme est caractérisé par une succession de complexes, synchrones du passage de l'onde contractile myocardique. La durée de chacun est de l'ordre de 0,60 à 0,90 s quelle que soit la fréquence cardiaque, essentiellement variable. Ce complexe est caractérisé par trois accidents rapides suivis d'une onde lente, de type onde de repolarisation. Toutefois, l'importance et le signe de ces accidents varient suivant d'une part, la région du cœur sur laquelle a été posée l'électrode, selon d'autre part, la direction des battements cardiaques.


1
2
3
4
5
6

2. *Variations de l'électrocardiogramme suivant la localisation de l'électrode.* — Quand l'onde contractile prend naissance au niveau de l'extrémité branchiale du cœur, l'électrocardiogramme enregistré par une électrode placée près de cette extrémité se compose de deux ondes rapides négatives séparées par une onde rapide positive. Le complexe rapide est suivi d'une onde lente positive de repolarisation (1, *pl.* I).

Le déplacement de l'électrode vers la courbure du cœur s'accompagne d'une disparition progressive de la composante positive (2, *pl.* I).

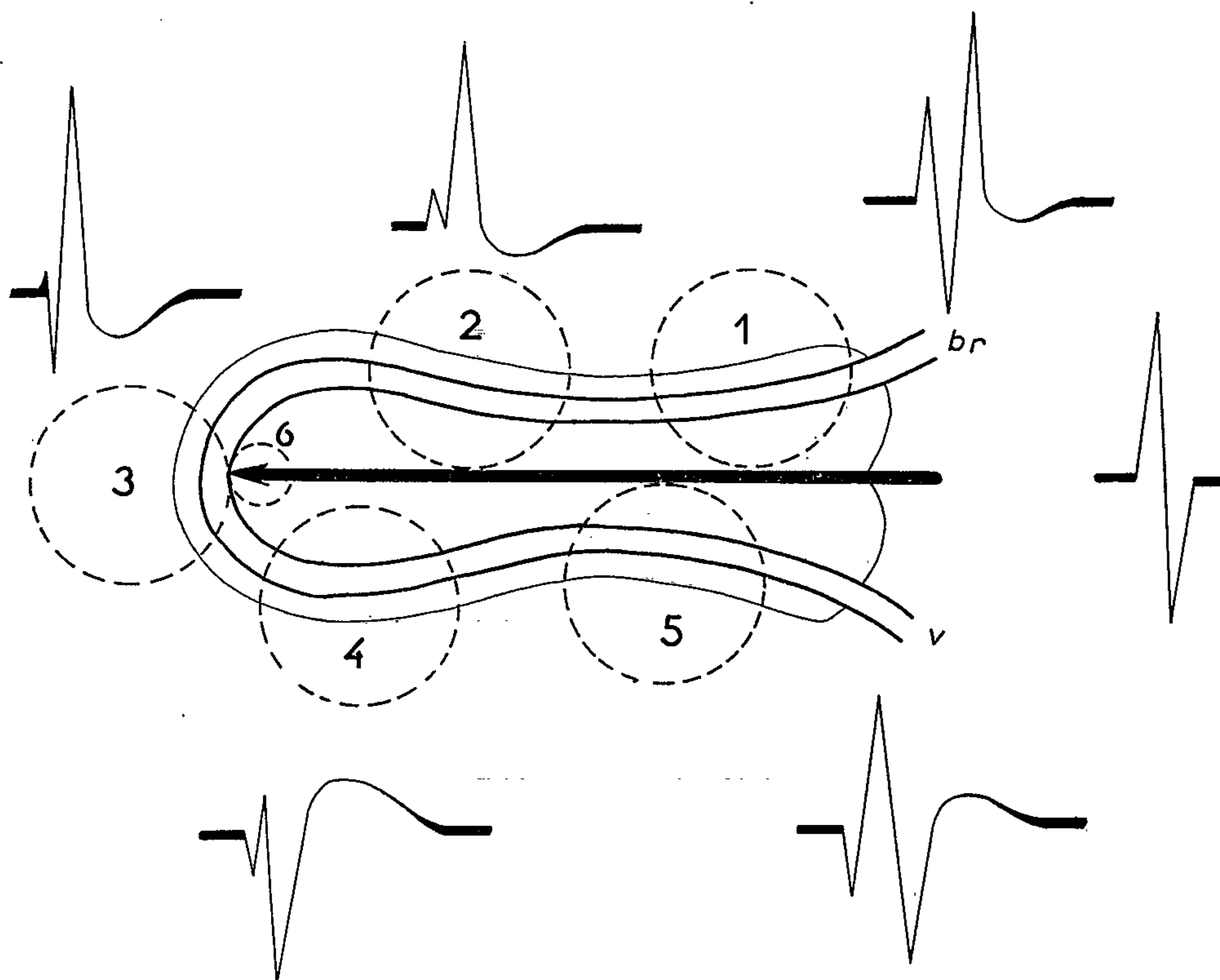


Fig. 1. — Complexes enregistrés (représentation semi-schématique) selon la position de l'électrode exploratrice. La circulation se fait de la branchie au sinus viscéral.

Sur la branche viscérale il y a *inversion* des tracés précédents (4 et 5, *pl.* I). Lors du déplacement de l'électrode de la courbure vers l'extrémité ostiale du cœur, on peut suivre une semblable évolution, en sens inverse, de la forme des complexes.

Au niveau de la courbure proprement dite, les tracés enregistrés sont de type intermédiaire (3, *pl.* I). Il est à signaler un type de tracé particulier (6, *pl.* I) obtenu en plaçant l'électrode strictement entre les deux branches du cœur : l'existence de deux seuls accidents rapides, l'un négatif et l'autre positif, est vraisemblablement due aux conditions géométriques très particulières sous lesquelles est fait cet enregistrement. L'ensemble de ces variations est résumé par la figure 1.

3. *Variations de l'électrocardiogramme suivant le sens de la circulation.* — Quand l'onde contractile prend naissance à l'extrémité viscérale, les enregistrements obtenus sont identiques mais inversés : tout se passe comme si l'extrémité branchiale devenait électriquement viscérale et *vice versa.*

Ce changement n'a pas lieu brutalement et se caractérise par l'apparition de « doublets » constitués d'un complexe normal suivi d'un complexe « en miroir » (*fig.* 2).

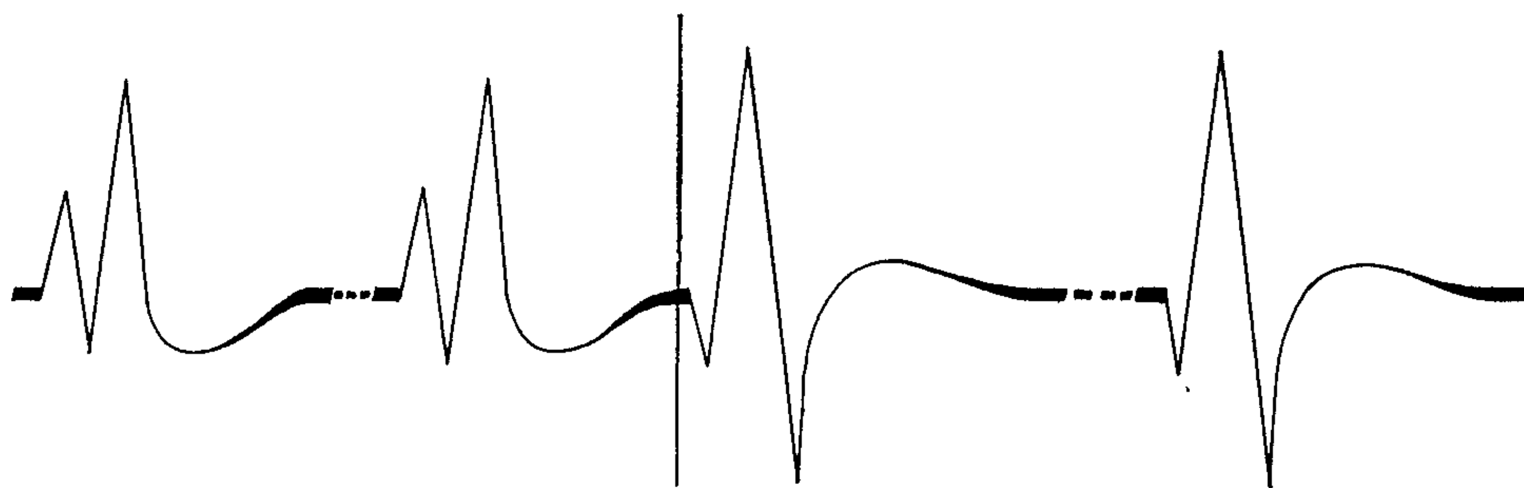


Fig. 2. — Type de « doublet » au cours d'une inversion de la circulation (semi-schématique).

Dans l'exemple donné le complexe « type branchial » est suivi d'un complexe « type viscéral ». Le tracé « type branchial » ne cédera la place au tracé « type viscéral » qu'après une succession de plusieurs « doublets » plus ou moins déformés. C'est cette étude de l'électrocardiogramme lors de l'inversion de la circulation qui retient particulièrement notre attention et constitue le sujet de nos travaux actuels.

Conclusion. — Il est difficile de donner dès à présent une signification physiologique aux divers enregistrements électriques obtenus au niveau du cœur de *Ciona intestinalis.* Toutefois, cette technique électrophysiologique, par sa simplicité, par son caractère peu traumatisant permettant le contrôle électrique *in situ* du cœur chez un animal placé dans son milieu naturel, nous a semblé susceptible d'apporter des renseignements utiles au cours de l'étude de la circulation si curieuse de cette Ascidie et particulièrement lors de l'inversion de cette circulation.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) Z. M. Bacq, *Bull. Acad. Roy. Méd. Belg.*, 20, 1934, p. 1042-1061.
(2) E. Skramlik, *Bull. Inst. Océan. Monaco*, 548, 1930, p. 1-22.
(3) B. J. Krijgsman et Nel E. Krijgsman, *Arch. Intern. Phys. et Bioch.*, 67, n° 4, 1959, p. 567-585.
(4) A. Ebara, *Sc. Rép. Tokio Bunrika Daig.*, B, 7, 1954, p. 199-209.

(*I. N. S. M., Faculté des Sciences, Alger*
et *Faculté de Médecine, Paris.*)

NUTRITION. — *Rôle de la microflore intestinale (flore autochtone, monoflore de* Veillonella, *absence de flore) chez le Rat subcarencé en vitamine* B_{12}. Note (*) de MM. **Richard Valencia, Edmond Sacquet, Pierre Raibaud, Hàn N'Guyen Cong** et **Hector Charlier**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Le rôle de la flore intestinale dans la couverture du besoin en vitamine B_{12} semble peu important dans les conditions d'une subcarence : l'infection expérimentale de rats amicrobiens par une monoculture de *Veillonella* douée d'un fort pouvoir de synthèse accroît la teneur des fèces et des contenus du cæcum en cyanocobalamine et en cobalamines totales, mais ne permet pas la reconstitution des réserves si l'on maintient la carence d'apport en vitamine B_{12}.

La difficulté de réaliser une avitaminose B_{12} est bien connue, notamment chez le Rat qui ne saurait servir de matériel pour le dosage biologique de cette vitamine. Les effets des régimes carencés, longs à se manifester, sont irréguliers [(1), (2), (3)]. Pour augmenter le besoin, normalement infime (4), on a utilisé des artifices, soit l'adjonction aux rations carencées d'une antivitamine (5), d'un extrait thyroïdien ou d'une protéine iodée (6), soit en déséquilibrant les régimes par excès de glucides (7). Les difficultés rencontrées sont en partie imputables à l'existence de réserves, ce qui a conduit à réaliser la carence chez des animaux provenant d'une mère déjà subcarencée lors de la gestation et de l'allaitement [(8), (9), (10)]. Un autre facteur intervient puisqu'il est connu que certaines bactéries intestinales effectuent la synthèse des cobalamines [(11), (12), (13)]. On a prétendu qu'en raison de ces synthèses et par la voie de la coprophagie, l'animal devenait capable de s'approvisionner en ce facteur lorsqu'il fait défaut dans la ration [(14), (15)]. Devant l'imprécision de ces données, il était intéressant de chercher à connaître le rôle que joue *in vivo* la flore intestinale afin de définir la part qui lui revient dans la satisfaction du besoin en vitamine B_{12}.

Conduite des essais. — La souche de rats utilisée (Wistar Carworth Farm) est entretenue au Centre de Sélection du C. N. R. S. depuis 1956. Les lots amicrobiens sont élevés dans des isolateurs après césarienne aseptique. L'absence de flore a été vérifiée en utilisant les techniques de Wagner (16). Le régime subcarencé avait la composition suivante en grammes : caséine dévitaminée (18), 220; riz, 500; huile de maïs et vitamines liposolubles, 66; cellulose, 50; mélange salin, 45; mélange vitaminique (sur amidon de maïs et sans vitamine B_{12}), 85; eau, 200. Sa teneur en cyanocobalamine était, du fait des impuretés, de 0,4 mμg/g. L'ingestion moyenne étant de 30 g de régime par jour, la quantité de vitamine B_{12} consommée quotidiennement se situait à l'entour de 12 mμg, soit la moitié de la valeur la plus basse considérée comme besoin minimal du rat conventionnel [(3), (4)].

Nous n'avons pas cherché à empêcher la coprophagie qui ne pouvait qu'accentuer les différences entre les lots expérimentaux ainsi constitués :

Lot A : Rats amicrobiens (*germ-free*) soumis au régime subcarencé.

Lot A-B_{12} : Rats amicrobiens soumis au même régime supplémenté en vitamine B_{12} à raison de 250 μg par kilogramme de régime, compte non tenu des pertes en vitamine subies à l'autoclavage.

Lot C : Rats conventionnels à flore autochtone soumis au régime subcarencé.

Lot V : Rats nés amicrobiens soumis au même régime subcarencé mais gardés dans l'isolateur deux mois de plus que les autres après avoir été ensemencés avec une monoculture de *Veillonella*; cette souche a été isolée du tube digestif d'un rat conventionnel et elle est fortement productrice de cobalamines et de vitamine B_{12} ainsi que nous l'avons précédemment montré ([13]).

Chaque lot comportait de cinq à six animaux. Au cours des cinq mois d'expérience qui ont précédé le sacrifice (sept mois pour le lot V), nous avons suivi l'évolution pondérale et fait des sondages réguliers sur l'élimination fécale des cobalamines totales (à l'aide de *Escherichia coli*) et de la vitamine B_{12} (à l'aide de *Ochromonas malhamensis*) selon des techniques antérieurement décrites ([13]).

A la fin des essais les rats ont été sacrifiés par ponction de l'aorte abdominale sous anesthésie. Des numérations sanguines ont été faites ainsi que des dosages de cobalamines dans différents organes et contenus digestifs.

Élimination fécale. — L'excrétion moyenne en fin d'expérience par animal et par jour a été la suivante (en mμg) :

TABLEAU I.

Lots.	Cobalamines.	Vitamine B_{12}.
A	70	12
A-B_{12}	1180	1200
C	1730	110
V	1435	260

Le rôle synthétisant de la flore est évident puisque les fèces des rats conventionnels et à monoflore contiennent beaucoup plus de cobalamines totales que n'en excrètent les rats amicrobiens. Cependant la plus forte excrétion de cyanocobalamine s'observe dans le lot qui reçoit *per os* cette vitamine.

Valeurs des contenus digestifs et des organes. — Elles représentent les quantités moyennes pour l'organe (ou le contenu) total et sont exprimées en millimicrogrammes ($\pm \sigma_m$, erreur type de la moyenne) (tableau II).

TABLEAU II.

Lots.	Cæcum. Cobal-amines.	Cæcum. Vitamine B_{12}.	Intestin grêle. Cobal-amines.	Intestin grêle. Vitamine B_{12}.	Reins. Cobal-amines.	Reins. Vitamine B_{12}.	Foie. Cobal-amines.	Foie. Vitamine B_{12}.
A.......	670	20	110	7	1370	490	970	250
	± 42	± 3	± 4	± 0,7	± 111	± 25	± 141	± 28
A-B_{12}....	1020	560	135	85	4400	4330	1720	1510
	± 100	± 48	± 12	± 8	± 391	± 141	± 147	± 117
C.......	1320	290	375	110	830	405	1010	215
	± 124	± 34	± 22	± 14	± 121	± 26	± 36	± 25
V.......	770	510	68	25	300	545	235	340
	± 40	± 20	± 9	± 3	± 33	± 23	± 37	± 14

Les teneurs par gramme de foie ou de rein présentent, proportionnellement, les mêmes différences que les quantités totales. Le contenu du cæcum en vitamine B_{12} est sensiblement le même chez les animaux recevant cette vitamine (lot A-B_{12}) et chez les rats subcarencés ensemencés par une monoculture de bactéries productrices (lot V). Cela prouve l'activité synthétisante de la souche de *Veillonella* dans l'intestin terminal, car cette activité est faible dans l'intestin grêle. La numération des veillonelles dans le lot V montre d'ailleurs que cette souche s'est développée surtout dans le cæcum : 10^9 par gramme de matière fraîche pour moins de 10^4 dans le contenu stomacal. Cependant, les synthèses microbiennes sont incapables de pallier les effets de la carence au niveau des réserves en vitamine B_{12} alors que celles-ci sont importantes dans le lot A-B_{12} qui ingère de la vitamine, elles sont très basses et de taux voisin dans les trois lots subcarencés, indépendamment de la présence d'une flore intestinale et de sa nature.

Tests de carence. — Dans cet essai les signes de carence n'ont pu être mis en évidence de façon nette. Il est vrai que le poids moyen des rats était plus élevé après 5 mois dans le lot recevant de la vitamine B_{12}, 480 g ± 10 (σ_m), mais la différence n'était que de 50 g en moyenne pour le lot subcarencé amicrobien, 430 g ± 20. La moyenne du lot subcarencé conventionnel était encore de 50 g plus bas, 380 g ± 9. Des différences de cet ordre sont habituellement observées par nous entre les rats amicrobiens et les rats conventionnels. Les numérations globulaires étaient sensiblement les mêmes pour les lots amicrobiens recevant ou non de la vitamine B_{12} (9 à 12 millions d'hématies par millimètre cube). Le lot conventionnel présentait cependant des valeurs légèrement inférieures (8 à 10 millions par millimètre cube). On ne peut, avec des teneurs aussi élevées en globules rouges, affirmer qu'on a trouvé le moindre signe de carence, d'autant plus que d'après Gordon ([17]) le sang du rat amicrobien a une teneur en hématies légèrement plus élevée que celui du rat conventionnel.

Nos observations soulignent à nouveau la grande difficulté de réaliser chez le Rat une avitaminose B_{12}. Certes, les quantités de vitamine ingérées influencent considérablement la grandeur des réserves; mais un régime de subcarence capable d'en effondrer le taux ne provoque pas nécessairement l'apparition des signes cliniques de l'avitaminose.

Nos résultats posent également le problème du devenir des nutriments élaborés par la flore intestinale. L'analyse des fèces et des contenus du cæcum fait ressortir une synthèse intense de vitamine B_{12} par la flore intestinale. Or, ces synthèses ne s'inscrivent presque pas au niveau des réserves des organes et sont incapables de les accroître comme le fait l'apport alimentaire de vitamine B_{12}.

Il est peu vraisemblable qu'il y ait résorption de ce facteur à l'endroit même de sa synthèse, un recyclage par les voies digestives étant nécessaire pour le libérer des corps microbiens. Or, si la coprophagie était permise à nos rats, nous ignorons l'usage qu'ils en ont fait. Il est loisible également d'imaginer que les cobalamines synthétisées sont réutilisées ou fixées par les microorganismes surtout s'il s'agit d'animaux conventionnels à flore complexe. Quoi qu'il en soit, chez le rat subcarencé, le rôle de la microflore intestinale dans l'apport vitaminique B_{12} utilisable par l'animal semble moins important qu'il n'est communément admis.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) M. O. Schultze, *J. Nutrition*, 41, 1950, p. 103-113.
(2) E. B. Mc Collum, et B. F. Chow, *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, 75, 1950, p. 20-23.
(3) E. Lester Smith, *Vitamin* B_{12}, Methuen, London, 1960.
(4) D. V. Frost, H. H. Fricke et H. C. Spruth, *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, 72, 1949, p. 102.
(5) B. F. Chow, Okuda et E. B. Mc Collum, *J. Nutrition*, 74, 1961, p. 319-323.
(6) D. V. Frost, H. H. Fricke et H. C. Spruth, *J. Nutrition*, 49, 1953, p. 107.
(7) W. F. J. Cuthbertson et D. M. Thornton, *Brit. J. Nutrition*, 6, 1952, p. 170.
(8) C. T. Ling et B. F. Chow, *J. Biol. Chem.*, 198, 1952, p. 439.
(9) P. R. Venkataraman et C. P. Barnum, *Biochem. J.*, 66, 1957, p. 694-699.
(10) S. R. Wagle, R. Mehta et B. C. Johnson, *J. Biol. Chem.*, 230, 1958, p. 137-147.
(11) R. L. Davis et B. F. Chow, *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, 77, 1951, p. 218.
(12) A. Rerat, *Ann. Nutrition Aliment.*, 18, nº 5, 1964, p. C 187-C 265.
(13) P. Raibaud, R. Valencia, A. B. Dickinson et H. N'Guyen Cong, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5952.
(14) R. H. Barnes et G. Fiala, *J. Nutrition*, 65, nº 1, 1958, p. 103-114.
(15) T. B. Morgan, M. E. Gregory, S. K. Kon et J. W. G. Porter, *Proc. Nutrition Soc.*, 20, 1961, ix.
(16) M. Wagner, *Ann. New York Acad. Sc.*, 78, 1959, p. 89-101.
(17) H. A. Gordon, B. S. Wostmann et E. Bruckner-Kardoss, *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, 114, 1963, p. 301-304.

(18) Cette caséine Clin-Byla contenait environ 2 mμg de cyanocobalamine par gramme, teneur voisine de celle de la caséine dévitaminée N. B. C.

(*Centre de Recherches sur la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise, Centre de Sélection des Animaux de Laboratoire du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise* et *Station Centrale de Recherches laitières et de Technologie des Produits animaux du C. N. R. Z., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

BIOLOGIE. — *Activité uricolytique comparée de quelques organes de Rongeurs : Hamster*, Mastomys, Meriones. Note (*) de MM. **Pierre Gayrel**, **Georges Roux**, **Jean-Claude Dumas** et **René Écalle**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'activité uricolytique d'homogénats de foie, de rein et de rate de trois espèces de Rongeurs (Hamster, *Mastomys*, *Meriones*) a été recherchée et, le cas échéant évaluée, sur des lots homogènes d'animaux, en utilisant la méthode spectrophotométrique dans l'ultraviolet. Les résultats sont comparés à ceux déjà obtenus dans des conditions expérimentales identiques, pour d'autres espèces plus couramment utilisées en laboratoire.

Ce travail s'insère dans le cadre d'une étude comparée de la répartition du pouvoir uricolytique dans l'organisme de diverses espèces de Rongeurs, étude entreprise en raison de l'impossibilité d'établir des comparaisons valables à partir des valeurs fournies par la bibliographie; ces données, peu nombreuses, ont été en effet obtenues par des techniques et dans des conditions opératoires très diverses [1].

Dans une Note précédente [2], l'un de nous a déjà fait état des résultats acquis sur quatre espèces de Rongeurs couramment utilisées en laboratoire : Souris, Rat, Cobaye, Lapin.

Notre expérimentation a été étendue à trois espèces du sous-ordre des *Myodonta*, dont deux sont encore assez rares dans les élevages métropolitains, malgré l'intérêt de leur emploi comme matériel réactif dans certaines recherches [bibliographie sommaire *in* [3]].

Les observations que nous rapportons ici ont été effectuées sur des lots homogènes de sujets adultes mâles de Hamster doré (*Mesocricetus auratus* Waterh, Famille des *Cricetidæ*, sous-famille des *Cricetinæ*) et de *Mastomys* [*Rattus* (*Mastomys*) *erythroleucus* Temminck, Famille des *Muridæ*, sous-famille des *Murinæ*]. En ce qui concerne les *Meriones* (*Meriones libycus*, Lichtenstein, Famille des *Gerbillidæ*), nous n'avons pu disposer que de femelles adultes.

Les conditions expérimentales sont demeurées identiques à celles déjà mises en œuvre dans la première partie de notre travail [2] : période minimale d'acclimatation à notre laboratoire, 10 jours; température de l'animalerie, 21 ± 3°C; suppression de tout aliment solide 15 h avant le sacrifice de l'animal, au cours de la matinée (section des carotides); prélèvement immédiat des organes et préparation des homogénats par broyage à l'appareil de Potter-Elvehjem dans du tampon glycine-soude pH 9,35 à 4°C.

La détermination de l'activité uricolytique par spectrophotométrie différentielle dans l'ultraviolet est effectuée suivant le même protocole opératoire, adapté de la technique de Kalckar [2].

Rappelons enfin que l'unité conventionnelle utilisée est représentée par la quantité d'enzyme qui, en présence de 10 ml d'une solution 3.10^{-5} M d'urate de sodium à pH 9,35 et à 38°C, transforme en 10 mn 33,3 % du substrat mis en œuvre.

Chez le Hamster, le *Mastomys* et le *Meriones*, comme dans les quatre espèces précédemment étudiées, le rôle des reins et de la rate dans le catabolisme enzymatique de l'acide urique est nul ou tout au moins physiologiquement négligeable.

Ainsi des trois organes étudiés, seul le foie a une activité uricolytique notable. Le tableau suivant qui résume nos résultats permet d'en évaluer l'importance (m désigne la moyenne arithmétique des résultats et s l'écart-type de leur distribution).

			Hamster.	*Mastomys.*	*Meriones.*
Nombre d'animaux			16	14	15
Poids de l'animal (g)		m	105	91	142
		s	9,0	9,5	13,8
Poids du foie (g)		m	3,76	3,60	4,40
		s	0,296	0,60	1,01
Activité uricolytique	par gramme de tissus	m	419	286	358
		s	45,1	57,6	69,5
	pour l'organe entier	m	1576	1023	1607
		s	217	267	610

Les valeurs uricolytiques du *tissu* hépatique de ces trois espèces, qui se classent dans trois familles distinctes, demeurent proches de celles déjà observées dans le cas de la Souris ($m = 389$) et du Rat ($m = 342$).

On notera toutefois que le résultat qui en diffère le plus correspond au *Mastomys*. Ceci est d'autant plus inattendu que ce Rongeur d'origine exotique appartient comme la Souris et le Rat à la sous-famille des *Murinæ;* il se rapproche par certains caractères du genre *Rattus* et par d'autres, du genre *Mus* ([4]). La valeur taxonomique du terme *Mastomys* a d'ailleurs varié suivant les époques et les auteurs : parfois considéré comme désignant un genre, on tend actuellement à en faire un sous-genre de *Rattus* ([5]).

L'activité uricolytique du *tissu* hépatique ne paraît donc pas constituer un paramètre biochimique susceptible d'aider efficacement le naturaliste dans le classement des Rongeurs, du moins dans le sous-ordre des *Myodonta.*

Par ailleurs nous avions déjà remarqué que, chez les Rongeurs étudiés, le pouvoir uricolytique hépatique total par individu croît avec la taille moyenne de l'espèce, tandis que la capacité hépatique de dégradation de l'acide urique, rapportée au kilogramme d'animal, est d'autant plus forte que l'animal est petit.

Ces nouveaux résultats corroborent de façon générale nos premières constatations. Toutefois la capacité uricolytique totale du foie de *Meriones* est légèrement inférieure, en moyenne, à celle du Rat ($m = 1738$, $s = 461$,

pour un poids corporel moyen de 121 g). De même, l'activité enzymatique hépatique par kilogramme de poids corporel se révèle, dans le cas du *Mastomys*, plus faible que ne le laisserait strictement prévoir la moyenne pondérale de cette espèce, comparativement au Hamster, au Rat et au *Meriones*.

La divergence, d'ailleurs limitée, de ces deux résultats ne saurait infirmer définitivement la validité de la corrélation prise comme hypothèse de travail. Ceci nous incite, au contraire, à étendre encore nos recherches à d'autres représentants de l'Ordre des Rongeurs pour tenter d'estimer dans quelles limites d'approximation elle se trouve vérifiée.

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) E. F. Terroine, *Le métabolisme nucléique*, C. N. R. S., Paris, 1960.
(2) P. Gayrel, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3776.
(3) P. Gayrel, *Thèse Sc. Nat.*, Toulouse, 1964.
(4) D. M. S. Davis et A. G. Oettle, *Proc. Zool. Soc. Lond.*, 131, 1958, p. 293.
(5) F. Petter, *Mammalia*, 21, 1957, p. 115.

(*Service de Zoologie de la Faculté de Médecine et de Pharmacie, 31, allées Jules-Guesde, Toulouse, Haute-Garonne.*)

BIOLOGIE. — *Influence de la photopériode et de la température sur les élevages de* Schistocerca gregaria (*Forsk.*), *phase grégaire*. Note (*) de Mme **Marguerite Papillon**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'action conjointe du groupement et de la température d'élevage conditionne la longévité, la fécondité et la fertilité des reproductrices. La photopériode contribue avec les deux facteurs précédents au déterminisme des caractères morphologiques et de la viabilité des descendants.

Depuis l'énoncé de la théorie des phases (1), divers auteurs ont précisé la nature et l'ampleur des variations morphologiques provoquées par le groupement. Chez *Schistocerca*, la densité des populations intervient dans la pigmentation [(2) à (5)], le développement larvaire et imaginal [(2), (6), (7), (8), (9), (10), (14), (15)] et la fécondité des reproductrices [(5), (6), (14), (15)]. Les effets du groupement se transmettent à la génération suivante et retentissent sur la pigmentation [(2), (5), (14), (15)], le poids [(5), (10), (14), (15)], le nombre des ovarioles (14) et le potentiel de viabilité [(11), (12), (13), (15)] des larves nouveau-nées. Mais le plein épanouissement de ces caractères dépend encore de facteurs saisonniers tels que la durée journalière d'éclairement et la température. Cette Note traite de l'influence de ces deux facteurs sur le développement postembryonnaire et sur la descendance de *Schistocerca*.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

— Périodes d'éclairement : 11 h, 12 h 10 mn, 14 h, 16 h 07 mn par nycthémère.

— Cages chauffées à 30, 33, 36, 36 et 42°C pendant 14 ou 16 h par nycthémère et à 20 ± 1°C dans l'intervalle.

1. Les effets *immédiats* de la température d'élevage se manifestent à tous les stades du développement. Ils consistent en une accélération des processus vitaux aux températures élevées : accélération du développement larvaire, de la maturation sexuelle et du rythme de ponte avec, corrélativement, un raccourcissement de la vie imaginale. Leur action sur la fécondité n'est que peu marquée : lorsque la température s'élève, le nombre d'œufs par oothèque est légèrement réduit, mais le nombre d'oothèques déposées varie peu, la diminution de la longévité étant compensée par l'accélération du rythme de ponte. Mais si la température d'élevage ne retentit que peu sur la fécondité des mères, elle a une action déterminante sur leur fertilité. En effet, le maintien des souches à 30°C réduit considérablement le pourcentage des éclosions : de 33 à 42°C, le nombre de larves vivantes par oothèque est en moyenne de 55, à 30°C il tombe jusqu'à 30. Cette réduction n'apparaît que dans la seconde moitié de la vie reproductrice où l'on compte moins de 15 éclosions en moyenne par

ponte, et elle s'accompagne d'un développement parthénogénétique. Ce phénomène peut avoir d'importantes répercussions dans les populations naturelles : on conçoit qu'une température ambiante inférieure à 30°C puisse constituer une véritable barrière écologique s'opposant à la reproduction massive des essaims.

Les effets de la photopériode n'apparaissent que chez l'imago. L'allongement de la période d'éclairement aboutit au ralentissement de la maturation sexuelle ([6]), à la prolongation de la vie imaginale, mais ne paraît pas retentir de façon appréciable sur la fécondité.

Les effets immédiats de la température et de la photopériode sont donc distincts : ils agissent souvent à des stades différents du développement.

2. Les effets *transmis* à la descendance concernent le poids, la couleur, le nombre des ovarioles et la résistance à l'inanition des larves fraîchement écloses.

D'une manière générale, l'élévation de la température d'élevage de 30 à 36°C et la prolongation de la durée d'éclairement favorisent l'expression des caractères grégaires dans la descendance (poids élevé, couleur foncée et nombre d'ovarioles réduit chez les larves nouveau-nées). Toutefois, au-delà de 36°C, le phénomène est inversé : le poids des larves diminue.

Dans nos conditions expérimentales, les larves nouveau-nées survivent 9 à 10 h de plus au sec qu'à l'humidité, sauf lorsque les parents ont été soumis à une période d'éclairement de 12 h 10 mn : cet écart est alors réduit à 3 ou 4 h du fait d'une diminution de la survie dans une atmosphère sèche. Les effets de la température et de la photopériode sont d'ailleurs étroitement associés; ainsi, la survie des larves mises à jeun est prolongée lorsque les mères ont été exposées, soit à une période d'éclairement très longue (16 h 07 mn) et à une température basse (30°C), soit à une période d'éclairement plus courte (14 h) et à une température élevée (39°C). L'élévation de la température n'est jamais bénéfique pour la descendance quand elle est associée à une photopériode très longue (16 h 07 mn). Pour le moment il est prématuré de comparer ces données aux conditions écologiques auxquelles sont exposées les populations grégaires de *Schistocerca* dans leur milieu naturel.

Divers facteurs externes peuvent ainsi interférer avec l'action du groupement dans le conditionnement des caractères phasaires. La température a une action immédiate sur le développemnet larvaire et imaginal, sur la fertilité des reproductrices, et une action plus tardive sur la descendance. L'influence de la photopériode sur la résistance au jeûne des imagos n'est pas encore connue, mais nos données montrent que ce facteur n'intervient guère sur les autres caractères, il ne modifie ni la fécondité, ni la fertilité. L'allongement de la période d'éclairement et l'élévation de la température d'élevage (à l'intérieur de certaines limites : de 30 à 36°C) agissent d'une façon parallèle au groupement dans la descendance : ils tendent à renforcer

l'expression des caractères grégaires. Toutefois, dans nos conditions expérimentales, la réduction de la durée d'éclairement et l'abaissement de la température d'élevage ne contrebalancent pas les effets du groupement qui paraissent prépondérants chez *Schistocerca*.

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) B. P. UVAROV, *Bull. Ent. Res.*, Londres, 12, 1921, p. 135-163.
(2) R. CHAUVIN, *Ann. Soc. Ent.*, 110, 1941, p. 133-272.
(3) D. L. GUNN et P. HUNTER-JONES, *Anti-Locust Bull.*, 12, 1952, 37 pages.
(4) B. NICKERSON, *Anti-Locust Bull.*, 24, 1956, 34 pages.
(5) P. HUNTER-JONES, *Anti-Locust Bull.*, 29, 1958, 32 pages.
(6) M. J. NORRIS, *Anti-Locust Bull.*, 13, 1952, 51 pages.
(7) M. J. NORRIS, *Anti-Locust Bull.*, 18, 1954, 44 pages.
(8) M. J. NORRIS, *Bull. Ent. Res.*, 51, 1961, p. 731-753.
(9) M. J. NORRIS, *Colloque C. N. R. S.*, 114, 1962, p. 23-32.
(10) F. O. ALBRECHT, *J. agric. trop. Bot. appl.*, 2, 1955, p. 109-192.
(11) F. O. ALBRECHT, *Colloque C. N. R. S.*, 114, 1962, p. 311-318.
(12) F. O. ALBRECHT et R. E. BLACKITH, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3388.
(13) F. O. ALBRECHT et R. E. BLACKITH, *Proc. XIth Int. Cong. Entomol.*, Vienna, 1, 1961, p. 727.
(14) M. PAPILLON, *Bull. biol.*, 93, 1960, p. 203-263.
(15) M. PAPILLON, *Colloque C. N. R. S.*, 114, 1962, p. 37-60.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés,*
105, *boulevard Raspail, Paris,* 6e.)

BIOLOGIE. — *Influence de la photopériode et de la température sur les élevages de* Locusta migratoria migratorioides *(R. et F.), ph. grégaire.* Note (*) de MM. **Frédéric O. Albrecht** et **Pierre Cassier**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

C'est l'action conjointe du groupement et de la photopériode qui conditionne la longévité, la résistance suivant le degré hygrométrique et la fécondité des reproductrices, qui intervient dans le déterminisme des caractères morphologiques et de la résistance au sec et à l'humidité des larves à la naissance; elle ajusterait ainsi la physiologie des parents et de leur descendance aux conditions défavorables à venir.

L'observation des populations naturelles des Acridiens migrateurs a certes conduit à l'énoncé de la théorie des phases ([1]), mais l'analyse détaillée des facteurs intervenant dans le conditionnement de la morphologie de ces animaux ne peut être faite que dans des conditions expérimentales rigoureusement définies.

Cette Note porte sur le retentissement de la photopériode (durée des périodes d'éclairement : 11 h 44 mn, 12 h 1 mn, 12 h 40 mn, 13 h 51 mn, 14 h 32 mn et 16 h 15 mn) et de la température d'élevage (cages chauffées à 30, 32 et 36°C pendant 14 ou 16 h par nycthemère, et à 20 ± 1°C dans l'intervalle) sur les stades du développement post-embryonnaire de *Locusta* (150 individus par cage), et sur les larves fraîchement écloses issues de ces animaux.

1. Les effets *immédiats* du maintien à une température élevée consistent en une accélération du développement larvaire, de la maturation sexuelle et du rythme de ponte; l'élévation de la température se traduit aussi par une diminution du poids et de la longévité des imagos, et par une augmentation de leur fécondité. Les effets des variations de photopériode ne deviennent apparents que chez l'imago; l'allongement de la période d'éclairement agit dans le même sens que le groupement en réduisant le poids, la durée de vie et la fécondité des reproductrices; dans les conditions habituelles de l'élevage au laboratoire, c'est au printemps (période d'éclairement quotidienne croissante) que *Locusta* dépose le nombre de pontes et d'œufs par ponte le moins élevé ([2]). Il faut ajouter que le pourcentage de viabilité des œufs, qui est de 89 à 36°C, tombe à 80 à 30°C : il est donc réduit lorsque les reproductrices ont été élevées à basse température. Le temps de maturation sexuelle, en rapport direct avec la température d'élevage, ne paraît pas être influencé par la durée des périodes d'éclairement.

C'est l'action de la photopériode qui conditionne la grande résistance au sec et à l'humidité du sujet grégaire ([3]) et ([4]), quelle que soit la température d'élevage. Des lots d'imagos groupés provenant d'élevages soumis à divers régimes photopériodiques sont mis à jeun à 30°C et à 30 ou 95 % d'humidité

relative. Le maintien des animaux à une période d'éclairement *courte* (11 h 44 mn et 12 h 1 mn) se traduit par une augmentation moyenne du délai de survie dans une ambiance *sèche* (40 h de plus à 30 % d'humidité); par contre, une période d'illumination *longue* (16 h 15 mn) augmente le délai de survie des groupés mis à jeun dans une ambiance *humide* (40 h de plus à 95 % d'humidité). Les délais de survie au sec et à l'humidité sont donc inverses, suivant que les élevages ont été maintenus à des périodes d'éclairement courtes ou longues. Le maintien des animaux à une durée d'éclairement intermédiaire entre les deux précédentes (13 h 51 mn) aboutit à des délais de survie comparables à 30 et à 95 % d'humidité relative.

2. Les effets *transmis* à la descendance concernent le poids, la couleur, le nombre des ovarioles et la résistance à l'inanition suivant le degré hygrométrique des larves nouveau-nées. D'une manière générale, le maintien des mères à des températures élevées et à des périodes d'éclairement longues favorise l'expression des caractères grégaires dans la descendance (poids élevé et couleur foncée des larves nouveau-nées, nombre des ovarioles réduit); dans nos conditions expérimentales, l'action de la photopériode arrive même à contrebalancer celle du groupement : il suffit en effet de soumettre les souches fortement groupées à une période d'éclairement *courte* pour obtenir une descendance de type solitaire (poids faible, couleur claire, nombre des ovarioles élevé).

La résistance au sec et à l'humidité des larves à l'éclosion dépend du régime photopériodique subi par les mères ([5]). Le maintien des reproductrices groupées à une période d'éclairement *courte* (11 h 44 mn et 12 h 40 mn à 30°C; 12 h 1 mn à 32°C; 12 h 40 mn et 13 h 51 mn à 36°C) retentit sur les larves nouveau-nées mises à jeun par une augmentation moyenne du délai de survie dans une ambiance *sèche*. Par contre, une photopériode *longue* (14 h 32 mn et 16 h 15 mn à 30°C) augmente le délai de survie des descendants mis à jeun dans une ambiance *humide*. Le maintien des mères à des périodes d'éclairement de 13 h 51 mn à 30°C et 14 h 32 mn à 36°C aboutit à des délais de survie comparables à 30 et à 95 % d'humidité relative.

Ces données peuvent être mises en parallèle de façon cohérente avec les conditions écologiques qui attendent les animaux groupés (ou de filiation groupée) dans leur milieu naturel. Le photopériodisme agit comme un « stimulus-signal »; ses conséquences pourraient représenter un ajustement des animaux groupés au cycle saisonnier. Ce serait le cas en particulier chez *Locusta*, où les différences de vitalité suivant le degré hygrométrique sont à rapprocher des variations climatiques au cours de l'année, telles qu'elles existent en Afrique occidentale. Rappelons à ce sujet que les pullulations sont soumises à la forte humidité en juin-septembre (saison des pluies), à l'abaissement progressif de l'humidité relative à partir du mois d'octobre, et à l'aridité en décembre-avril (saison sèche); au jour court (= survie augmentée dans une ambiance aride) correspond la saison sèche,

au jour long (= survie augmentée dans une ambiance humide) la saison des pluies.

Ainsi, le groupement n'est pas le seul facteur en jeu dans le conditionnement des caractères phasaires. L'expérimentation rapportée ci-dessus montre en effet que son action ne peut être étudiée que conjointement à celle de la photopériode. Il s'agirait ici de deux facteurs dont les effets se manifestent à retardement (effets à long terme), c'est-à-dire qui pourraient ajuster la physiologie des animaux aux conditions défavorables *à venir*, alors que les autres facteurs extrinsèques (température, hygrométrie, etc.) agiraient plutôt dans l'*immédiat* (facteurs de « correction » agissant à court terme), en modifiant les seuils d'interaction du groupement et de la photopériode de façon à permettre une coaptation plus étroite de l'animal avec son milieu.

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) B. P. Uvarov, *Bull. Ent. Res.*, Londres, 12, 1921.
(2) P. Cassier, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3480.
(3) F. O. Albrecht, *Bull. Biol. Fr. et Belg.*, 1965 (sous presse).
(4) F. O. Albrecht, 12e *Congr. Int. ent.*, Londres, 1964.
(5) P. Cassier, *C. R. Soc. Zool. Fr.*, 1965 (sous presse).

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés, 105, boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

BIOLOGIE. — *Recherches expérimentales sur la diapause de* Necrophorus fossor *Er.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Roussel**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La diapause de *Necrophorus fossor* Er. résiste aux variations de la photopériode et de la température; mais elle est rompue par l'implantation d'un cerveau actif.

La larve de *Necrophorus fossor* au stade III, ayant terminé sa croissance, entre en diapause, dans la nature, de novembre à avril [(1), (2)]. Les recherches exposées ici ont eu pour but de mettre en évidence l'action sur la diapause de différentes conditions de température et de photopériode et d'analyser le déterminisme de cette diapause.

Durée de la diapause au laboratoire. — 1° Dans des conditions aussi semblables que possible à celles de la nature (photopériode et température), les jeunes qui entrent en diapause à la fin d'octobre, se nymphosent à la fin d'avril de l'année suivante. La durée de la diapause est réduite d'une quinzaine de jours par rapport à celle qui a lieu dans la nature.

2° Sous l'effet de conditions favorables de nourriture et de température, la reproduction a lieu dès que les ovaires sont suffisamment développés, soit au plus tard une trentaine de jours après la métamorphose. On constate ainsi que les individus s'étant métamorphosés en mai, pondent en juin et juillet. Les larves entrent en diapause au début de l'été et y restent jusqu'au début de l'hiver. Dans ces conditions (photopériode de la nature, température oscillant entre 25 et 20°C), la diapause ne dure que 5 mois.

3° En continuant à observer la même population, on constate que les individus qui se sont métamorphosés au début de l'hiver produisent des larves qui entrent en diapause en mars et y demeurent jusqu'en juillet. La diapause dure 4 mois (photopériode de la nature, température : 17 à 22°C).

4° Cependant les descendants de ces derniers individus possèdent à nouveau une diapause de durée semblable à celle de la nature (octobre à avril) malgré la température plus élevée qu'ils subissent (20 à 23°C).

Génération.	Élevage.	Durée diapause.	Photopériode moyenne.	Température (°C).
P........	Nature	Oct. 61-avr. 62 (6,5 mois)	10 h 35	Du milieu extérieur
F 1........	Laboratoire	Oct. 62-avr. 63 (6 mois)	10 h 30	Extérieure + quelques degrés
F 2........	»	Juil. 63-déc. 63 (5 mois)	12 h	25-20
F 3........	»	Mars 64-juil. 64 (4 mois)	14 h	20-23
F 4........	»	Oct. 64-avr. 65 (6 mois)	10 h 30	20-23

Rôle de la température sur la durée de la diapause. — Des larves soumises à une température de 2 à 3°C, à l'obscurité, pendant des temps divers, variant de 15 à 90 jours, ont toujours une diapause plus longue que celle des témoins.

Divers refroidissements (temps variables, températures variables, époque du refroidissement variable), apportent toujours une augmentation (parfois très importante), de la durée de la diapause.

D'une manière générale, l'abaissement de température prolonge la diapause.

Rôle de la photopériode sur la durée de la diapause. — De nombreuses séries d'expériences ([3]) ont été faites sans qu'il soit possible de déterminer avec exactitude le rôle de la photopériode sur la durée de la diapause. Tout au plus pourrait-on penser que l'augmentation de la valeur absolue moyenne de la photopériode raccourcit la diapause. Ceci est en accord avec la durée des diapauses observées au laboratoire (tableau).

Interférence des rôles de la température et de la photopériode. — Une température minimale est indispensable à la reprise du développement après la diapause. Au-dessous de cette température limite (environ 16°C), la photopériode ne joue aucun rôle; la plupart des larves meurent.

A partir de 20°C, les prénymphes soumises à une photopériode fixe de 14 h, terminent leur diapause plus rapidement que celles placées à l'obscurité.

L'entrée en diapause. — Ce sont les variations de la photopériode qui nous ont préoccupé particulièrement. La température oscillait entre 19 et 23°C.

1° *Rôle des conditions imposées aux larves.* — Les larves ont été élevées en photopériode croissante ou en photopériode décroissante avec des valeurs moyennes de la photopériode variant de zéro (obscurité continue) à 16 h. Ensuite, dès le premier jour de la prénymphe, les larves ont été placées ou laissées soit en photopériode croissante, soit en photopériode décroissante, soit à l'obscurité.

Dans tous les cas, toutes les larves sont entrées en diapause. Celle-ci semble donc inévitable quelles que soient les conditions d'éclairement.

2° *Rôle des conditions de vie des parents.* — Nous avons étudié la descendance : *a.* de progéniteurs ayant accompli leur *croissance larvaire* soit en photopériode croissante, soit en photopériode décroissante (avec des valeurs absolues différentes); *b.* celle de progéniteurs dont la *vie prénymphale*, en diapause, a eu lieu sous des conditions très diverses de photopériode et de température; *c.* enfin celle de progéniteurs dont la *ponte* s'est produite en photopériode croissante ou en photopériode décroissante.

Dans tous les cas, toutes les larves sont entrées en diapause.

La rupture de la diapause. — 1° *Rupture naturelle :* les diapauses étudiées ont été instaurées sous des conditions de température et de photopériode très diverses; elles se sont rompues naturellement, au bout d'un certain temps, à des dates différentes et également sous des conditions de température et de photopériode différentes. Nous n'avons jamais pu rompre prématurément la diapause en modifiant ces conditions.

2° *Rupture expérimentale.* — L'implantation d'un cerveau actif de *Necrophorus vespillo* (stade III), espèce qui ne possède pas de diapause, rompt la diapause de *N. fossor* au bout de 3 mois environ. Il a été possible, sous certaines conditions, de rompre également la diapause de *N. fossor* par l'implantation d'un cerveau de *Melolontha* ou de *Locusta.*

Par contre, la surcharge d'un cerveau en diapause de la même espèce, n'a aucune influence sur la reprise du développement, contrairement à ce qui se passe chez *Ostrinia nubilalis* (4).

Le mécanisme externe de contrôle de la diapause est ici tout à fait original. Ce n'est ni la photopériode qui est, pourtant chez de nombreux Insectes, un mécanisme courant dans la production et la rupture de la diapause, ni le froid qui assure dans certains cas la reprise du développement.

Quant au mécanisme interne réglant la diapause, il s'agit, comme chez les autres Insectes, du cerveau.

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) E. Pukowski, *Z. Morph. Okol. Tiere*, 27, 1933, p. 518-586.
(2) J.-P. Roussel, *Bull. Soc. Zool.*, 89, 1964, p. 111-117.
(3) J.-P. Roussel, *Bull. Soc. Zool.* 1965 (sous presse).
(4) E. J. Cloutier, S. D. Beck, D. G. R. Mc Leod et D. L. Silhacek, *Nature*, 195, 1962, p. 1222-1224.

(*Laboratoire de Biologie générale, Faculté des Sciences, 12, rue de l'Université, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

BIOPHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Sur le rôle des métaux dans la radiorésistance des protéines en phase solide.* Note (*) de Mme **Draga Krsmanovic-Simic** et M. **Jules Duchesne**, présentée par M. Jean Lecomte.

On montre que la radiorésistance des protéines en phase solide s'accroît de manière considérable, lorsque des ions métalliques y sont présents. On illustre cet effet, dans les cas de la céruloplasmine et de l'hémoglobine. L'étude porte également sur différents complexes chélatés.

Dans une Note précédente, Duchesne et ses coll. ([1]) ont réussi à mettre en évidence un accroissement substantiel de radiorésistance, lorsqu'on passe des phtalocyanines non métalliques aux composés correspondants liés à des ions de fer. Les rendements radiolytiques qu'ils ont mesurés, dans le cas du rayonnement X, ont été déterminés par le nombre de radicaux libres induits pour 100 eV d'énergie absorbée dans ces substances. Le but principal de cette Note est de vérifier si les résultats préliminaires obtenus s'extrapolent au cas des protéines. Dans cette perspective, nous

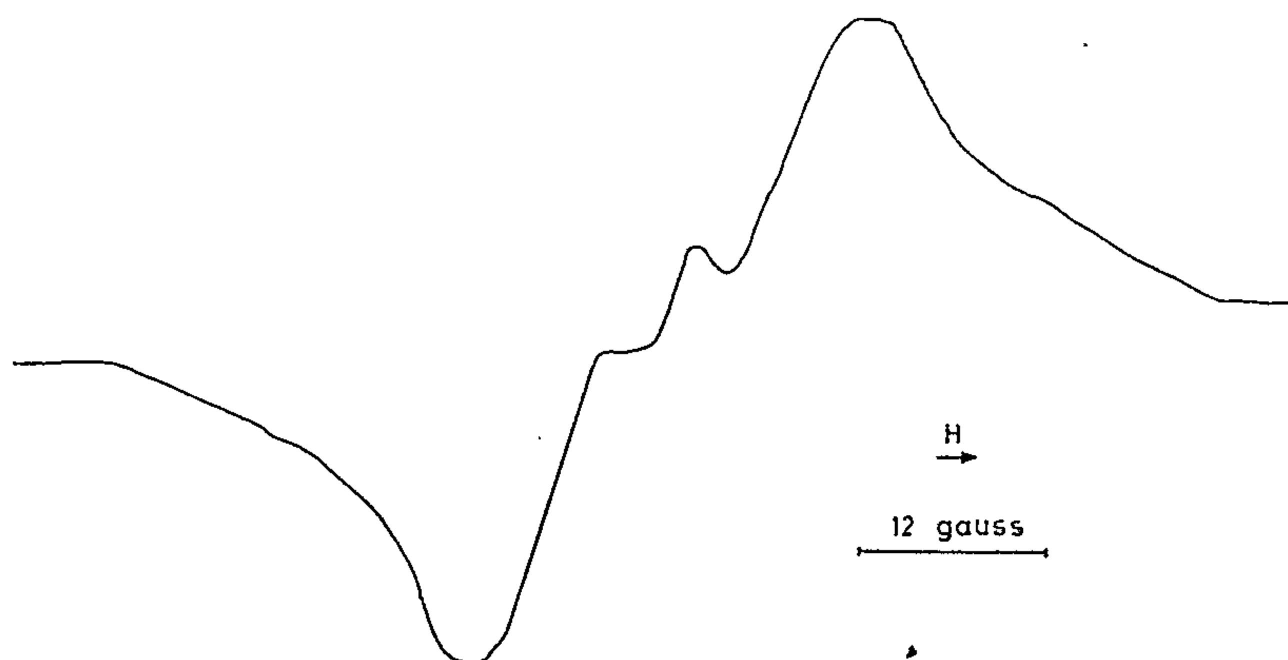


Fig. 1. — Spectre de la céruloplasmine irradiée sous vide à 300°K, observé sous vide à 300°K.
Dose : 5 Mrad.

avons d'abord considéré la céruloplasmine (offerte par le Docteur Cl. Nicolau) qui est une protéine contenant des ions Cu^{+} et Cu^{2+}.

Pour les irradiations avec les rayonnements X(150 kV-10 mA) et $\gamma(^{60}Co)$, les échantillons étaient scellés sous un vide de 10^{-5} mm de mercure. Les spectres de résonance électronique paramagnétique étaient enregistrés au moyen d'un spectrographe Varian type 4502-06, modulé à 100 kHz. Les irradiations, autant que l'observation des spectres, se sont déroulées à la température ordinaire. Les nombres de centres paramagnétiques sont déduits des mesures de l'intensité des raies selon la méthode du premier moment décrite, notamment, par Köhnlein et Müller ([2]).

La figure 1 représente le spectre de la céruloplasmine, obtenu pour une dose de rayonnement X égale à 5 Mrad. Il est toutefois à noter, ainsi

que le montre la figure 2, qu'une variation de la forme du spectre apparaît pour des doses supérieures à 5 Mrad.

En étudiant l'évolution de l'intensité de la raie de résonance, en fonction de la dose, on peut déduire, à partir de la zone de linéarité, un G_R égal à 0,062. Il est cependant remarquable de constater que les G_R qui caractérisent l'ensemble des protéines non métalliques, ainsi qu'on peut le voir dans un travail récent de Müller [3], sont compris entre 1,5 et 7. Un tel abaissement du rendement radiolytique ne peut donc être interprété que par la présence des ions de cuivre, conclusion qui rejoint qualitativement les études préliminaires de Duchesne et coll. [1]. Pour soutenir cette

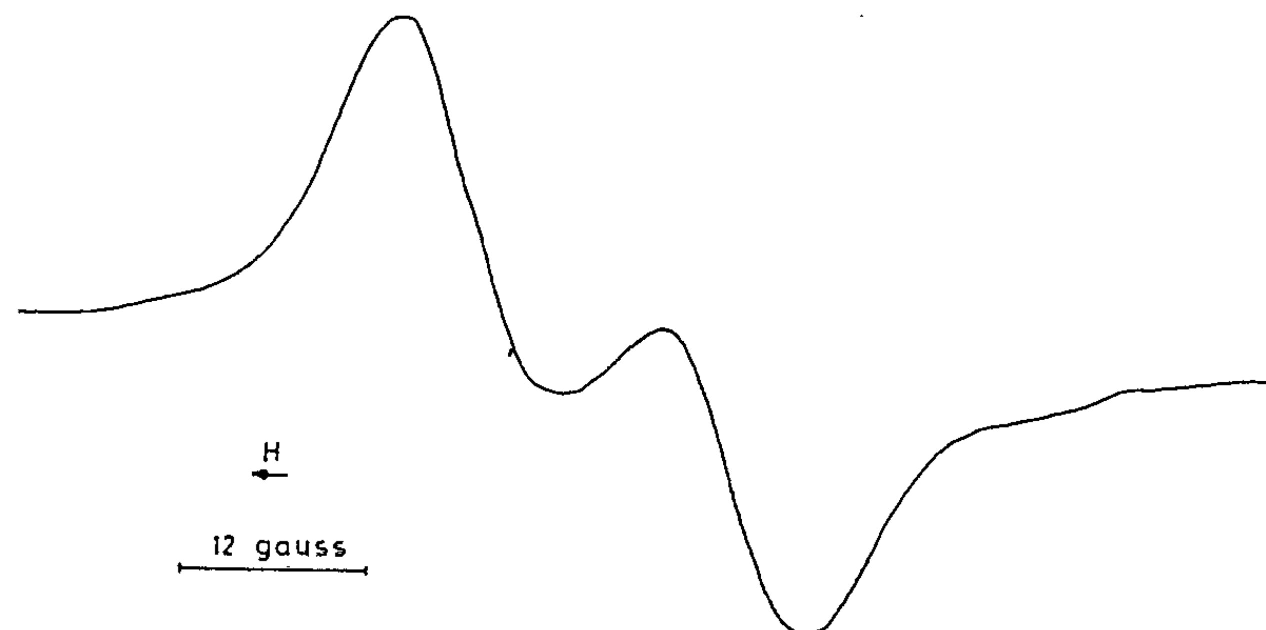


Fig. 2. — Spectre de la céruloplasmine irradiée sous vide à 300°K, observé sous vide à 300°K.
Dose : 20 Mrad.

évidence, il est intéressant de rappeler que, selon les déterminations de Müller, par une même méthode, le G_R de l'hémoglobine est égal à 0,7. Il ne semble désormais plus faire de doute que les ions Fe et Cu sont susceptibles de jouer un rôle protecteur efficace au niveau des protéines.

De manière à nous faire une idée de la généralité de cet effet, il nous a paru intéressant de considérer le comportement de plusieurs chélates, à savoir le nickel $(\text{picolique})_2$ et le nickel $(\text{glycine})_2$ (offerts par le Professeur Pâris), vis-à-vis de leurs constituants organiques respectifs. Le tableau I résume les résultats obtenus.

TABLEAU I.

Substances.	G_R.
Acide picolique	0,008
Nickel $(\text{picolique})_2$	0,001
Glycine	5,3 [4]
Nickel $(\text{glycine})_2$	0,0536

L'examen de ce tableau confirme les résultats précédents. Toutefois, il ne faut pas se méprendre sur la généralité apparente de l'effet en cause, car l'étude des rendements radiolytiques, dans les cas du calcium (pico-

lique)$_2$ et du zinc (quinaldique)$_2$, a manifesté, au contraire, une diminution de radiorésistance, ainsi qu'en témoigne le tableau II.

TABLEAU II.

Substances.	G_R.
Acide picolique	0,008
Calcium (picolique)$_2$	0,05
Acide quinaldique	0,01
Zinc (quinaldique)$_2$	0,21

On peut conclure de cette étude que, dans le cas particulier des protéines considérées, les ions Fe et Cu ont une action essentiellement protectrice. Toutefois, le mécanisme de cet effet devra être interprété sur une base élargie, impliquant les résultats obtenus sur les chélates de calcium et de zinc qui, eux, correspondent à une diminution plutôt qu'à un accroissement de la radiorésistance.

(*) Séance du 31 mai 1965.

(1) A. CHECCUCCI, J. DEPIREUX et J. DUCHESNE, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1669.
(2) W. KÖHNLEIN et A. MÜLLER, *Phys. Med. Biol.*, 6, 1962, p. 599.
(3) A. MÜLLER, *Int. J. Rad. Biology*, 5, 1962, p. 199.
(4) A. MÜLLER, PH. E. SHAMBRA et E. PIETSCH, *Int. J. Rad. Biol.*, 7, 1963, p. 587.

*(Département de Physique atomique et moléculaire de l'Université de Liège
Institut d'Astrophysique, Cointe-Sclessin, Belgique.)*

BIOPHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Sur l'identification des radicaux libres induits par le rayonnement X dans l'acide désoxyribonucléique en phase solide.* Note (*) de MM. **Albert Van de Vorst** et **Marc Richir**, présentée par M. Jean Lecomte.

On étudie les variations, en fonction de la température de l'irradiation et de l'observation, de la forme du spectre de résonance paramagnétique électronique de DNA dégradés. On constate que les spectres obtenus se différencient de façon remarquable de ceux correspondant aux DNA de haut poids moléculaire. C'est ainsi, par exemple, qu'à la température ordinaire, un DNA dégradé donne lieu à une raie caractéristique de la thymine, tandis qu'un DNA de haut poids moléculaire fournit une raie analogue à celle résultant de la superposition des signaux obtenus dans la guanine et la cytosine prises isolément. Dans chaque cas, les variations de la forme du spectre avec la température semblent traduire un effet d'isomérisation du radical libre.

En 1956, Shields et Gordy [1] ont mis en évidence la formation, sous l'action du rayonnement X, de centres paramagnétiques dans l'acide désoxyribonucléique en phase solide. Depuis cette époque, le problème de l'identification de ces radicaux libres n'a cessé de retenir l'attention de nombreux chercheurs. Parmi ceux-ci, Salovey et coll. [2], d'une part, et Ehrenberg et coll. [3], d'autre part, apportèrent des arguments en faveur d'une localisation préférentielle de l'électron célibataire dans la thymine.

Toutefois, ce résultat qu'on a cru général semble souffrir de sérieuses exceptions. C'est ainsi que, pour différents échantillons de DNA de haut poids moléculaire irradiés sous vide à 150°K, on a observé [4], à la même température, une raie de résonance paramagnétique apparentée au singulet qui caractérise la cytosine isolée. Par contre, si l'irradiation et l'observation se déroulent à 300°K, on obtient un spectre qui résulte de la superposition des raies associées respectivement à cette dernière base et à la guanine [4].

En outre, tout récemment, un fait nouveau a été mis en évidence [5], à savoir, qu'un échantillon de DNA, de poids moléculaire égal à 6.10^6, qui présente, à 300°K, sous l'effet du rayonnement X, un signal paramagnétique caractérisant la guanine-cytosine, donne lieu, après dégradation par les ultrasons jusqu'à des poids moléculaires d'environ $2,7.10^5$, à un signal différent qu'on peut identifier à la thymine elle-même. Ce dernier résultat nous a incités à réaliser, avec le DNA dégradé, une série d'expériences analogues à celles qui ont été décrites pour le DNA non dégradé [4]. Dans ce but, différents échantillons ont été considérés, notamment des DNA de sperme de saumon (Calbiochem) et d'érythrocyte de poulet (offert par le Docteur J. Pouyet) caractérisés respectivement par des poids moléculaires égaux à $1,9.10^6$ et 6.10^6, et par des coefficients d'extinction ε(P), mesurés à 260 mμ, de 6 600 et 6 000. Pour chaque DNA dégradé issu des précédents, il a été vérifié que le degré de dénaturation n'avait pas été altéré de manière significative. Notons, en outre, qu'après la dégradation, le DNA

était précipité par l'alcool éthylique, puis séché sur acétone. Les observations de résonance paramagnétique électronique furent faites au moyen d'un spectromètre Varian de type 4502-06, muni d'une modulation à 100 kHz, tandis que, pour les irradiations, nous avons utilisé un tube de rayons X de 150 kV-10 mA.

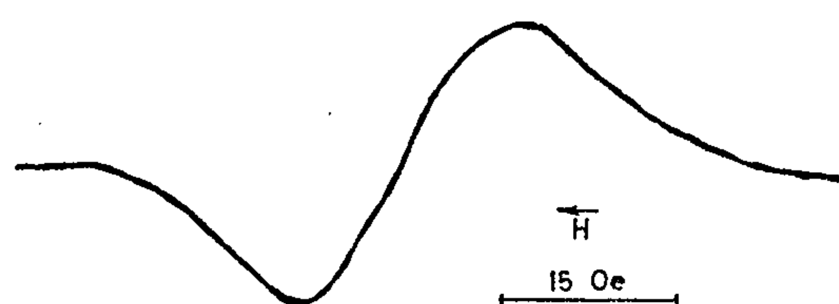


Fig. 1. — Spectre d'un DNA dégradé (poids moléculaire : $4,1.10^5$ et $2,7.10^5$) avec les ultrasons, irradié sous vide à 100°K, observé sous vide à 150°K. Dose : 8,5 krad.

Après une irradiation à 100°K, les échantillons de DNA dégradés (poids moléculaires : $4,1.10^5$ et $2,7.10^5$) se caractérisent à 150°K par un singulet d'une largeur aux points d'inflexion égale à 20 Oe, tout comme les DNA qui n'ont pas subi la dégradation ([4]) (*fig.* 1). Mais, si les irradiations ont lieu à 100°K et que l'observation est fixée à 300°K, la similitude avec le spectre de la thymine réapparaît (*fig.* 2). Ce résultat est d'ailleurs à



Fig. 2. — Spectre d'un DNA dégradé (poids moléculaire : $4,1.10^5$ et $2,7.10^5$) avec les ultrasons, irradié sous vide à 100°K, observé sous vide à 300°K. Dose : 25 krad.

rapprocher des observations de Salovey et coll. ([2]), qui n'ont mis en évidence le spectre de la thymine que dans les échantillons irradiés à basse température et ramenés à la température de 325°K pour l'enregistrement de la raie. Il est à rappeler que, pour des DNA de haut poids moléculaire, l'irradiation à 100°K, suivie d'un réchauffement jusqu'à 300°K, donne lieu à un signal résultant de la guanine-cytosine ([1]). Il est à noter, en outre, que si l'on irradie à 300°K un DNA de haut poids moléculaire, le spectre

obtenu, à 150°K, est un singulet, dont la largeur aux points d'inflexion est également de 20 Oe. On peut donc en conclure que les modifications dans la structure du radical libre, manifestées par les changements de

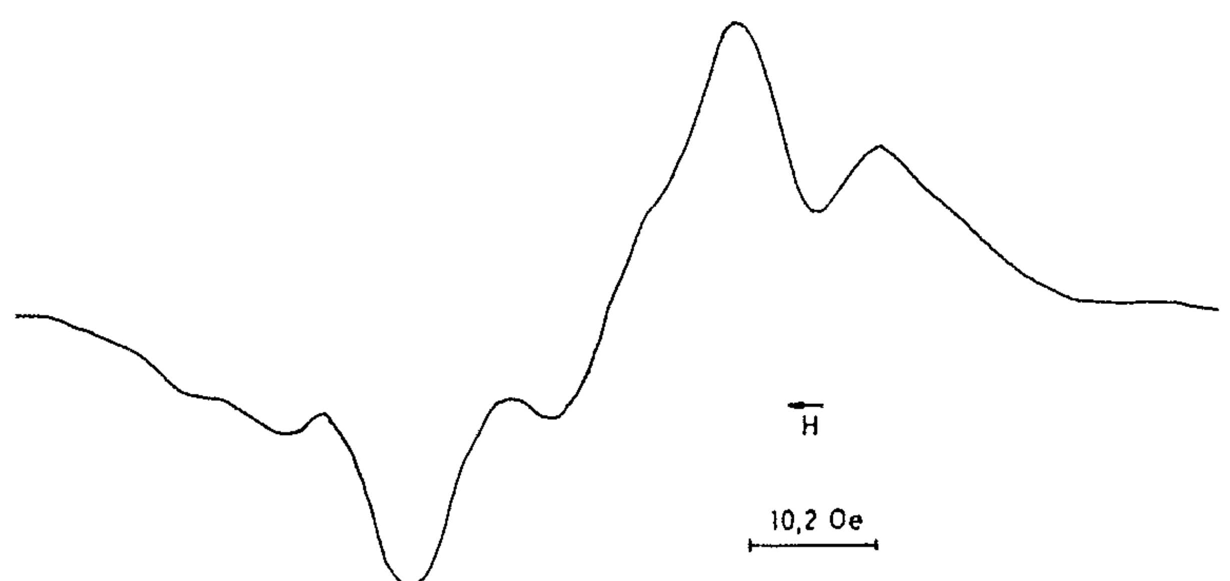


Fig. 3 *a*. — Spectre d'un DNA privé des bases puriques, irradié sous vide à 300°K, observé sous vide à 300°K.
Dose : 40 krad.

forme du spectre à 150 et à 300°K, sont réversibles entre ces deux températures. Comme la température est seule variable dans cette expérience, il semble assez plausible de penser que nous serions ici en présence d'un effet d'isomérisation du radical lui-même, analogue à celui proposé par

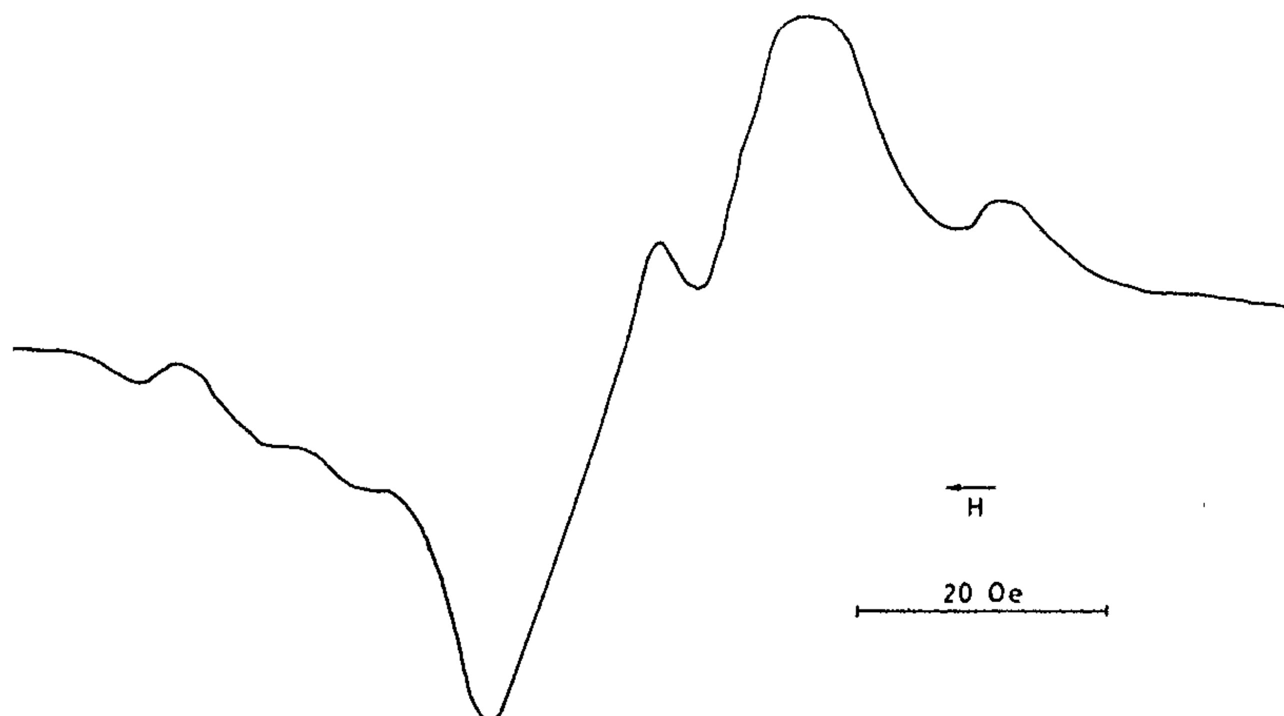


Fig. 3 *b*. — Spectre de la cytosine irradiée sous vide à 300°K, observé sous vide à 300°K.
Dose : 170 krad.

Duchesne (6) pour interpréter certaines variations remarquables, en fonction de la température, dans l'intensité des deux spectres superposés qui caractérisent la thymidine tritiée. Enfin, il est intéressant de signaler que, si l'on élimine les bases puriques d'un DNA de haut poids moléculaire, on obtient, pour celui-ci, après une irradiation à 300°K, un spectre qui

présente de fortes analogies avec celui détecté à la même température, dans la cytosine isolée (*fig.* 3 *a* et 3 *b*), ce qui est en accord avec les observations antérieures de Van de Vorst et Villée (4).

(*) Séance du 31 mai 1965.
(1) H. Shields et W. Gordy, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 2e série, 1, 1956, p. 267.
(2) R. Salovey, R. G. Shulman et M. W. Walsh, Jr., *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 839.
(3) A. Ehrenberg, L. Ehrenberg et G. Löfroth, *Nature*, 200, 1963, p. 376.
(4) A. Van de Vorst et F. Villée, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 928.
(5) A. Van de Vorst, F. Villée et J. Duchesne, *Int. J. Rad. Biol.* (sous-presse).
(6) *Voir* M. Lacroix et Cl. Williams-Dorlet, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1771.

(*Département de Physique atomique et moléculaire de l'Université de Liège, Institut d'Astrophysique, Cointe-Sclessin, Belgique.*)

BIOCHIMIE. — *Incorporation et hydroxylation de la proline* 5-^{14}C *dans le collagène de l'aorte, de la peau et du foie chez le Lapin normal.* Note (*) de MM. **Jacques Frey, Jean-Charles Henry** et **Jean Gras** [1], présentée par M. Robert Courrier.

Nous avons étudié l'incorporation *in vitro* de la proline marquée dans le collagène insoluble de différents tissus (aorte, foie, peau) chez le Lapin normal. Les taux d'incorporation sont différents. La proline est plus activement incorporée et transformée en hydroxyproline dans le foie que dans l'aorte et la peau.

Depuis les travaux de Stetten [2], on sait que l'hydroxyproline n'est pas incorporée dans le collagène, mais qu'elle provient de l'hydroxylation de la proline au cours même de la biosynthèse de la protéine. Pour cette raison, de nombreux auteurs ont utilisé la proline marquée comme moyen d'étude du métabolisme du collagène [3]. Ce métabolisme a été le plus souvent étudié sur des tissus ayant une grande activité métabolique : tissus en voie de croissance (embryon de poulet) ou en cours de régénération (granulome expérimental). L'objet de ce travail a été l'étude comparée de l'activité métabolique de différents tissus chez le Lapin adulte normal.

Nous avons utilisé des lapins mâles de race commune consanguins (mères consanguines saillies par le même mâle, lapins d'une même portée) pesant en moyenne 2 kg. Les animaux sont sacrifiés par fracture de la colonne cervicale et saignés. On dissèque rapidement la totalité de l'aorte et un fragment de foie. Un lambeau de peau, préalablement rasée, est prélevé à la patte postérieure, après dissection du tissu cellulaire sous-cutané. Ces fragments de tissus (1 g d'aorte, 1,5 g de coupes de foie ou de peau) sont incubés à 37° pendant 2 h sous atmosphère d'oxygène (95 % O_2, 5 % CO_2) dans du tampon de Krebs pH 7,4 [4] enrichi en ATP. On ajoute à ce milieu de la proline 5-^{14}C (activité spécifique : 5 mCi/mM) à raison de 15 μCi par fiole d'incubation.

En fin d'incubation, les tissus sont broyés et traités selon le protocole de Hurych et Chvapil [5]. Le collagène insoluble est extrait au bain-marie bouillant par l'acide trichloracétique à 5 %. On détermine ensuite l'activité spécifique de la proline et de l'hydroxyproline par la technique de Peterkofsky et Prockop [6]. Les mesures de radioactivité sont effectuées au compteur à scintillation Packard (Rdt 63 %).

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau; l'activité spécifique de la proline et de l'hydroxyproline est exprimée en coups par minute par micromole (c. p. m./μmole). Ces résultats appellent les commentaires suivants :

1° L'étude statistique montre que la quantité de proline incorporée dans le collagène insoluble est significativement plus importante dans le

tissu hépatique que dans le tissu aortique ($P < 0,05$). L'incorporation de la proline dans le collagène de la peau est la plus faible ($P < 0,05$).

2° L'activité spécifique de l'hydroxyproline, formée dans ces tissus à partir de la proline marquée, suit le même ordre ($P < 0,05$).

3° Nous n'avons pas noté de corrélation linéaire entre l'incorporation de la proline et son hydroxylation en hydroxyproline (corrélation des activités spécifiques : $r = 0,59$ pour l'aorte, $r = 0,05$ pour le foie, $r = 0,60$ pour la peau). Il semble cependant que cette transformation métabolique soit moins importante dans le foie que dans l'aorte et la peau.

Activité spécifique de la proline et de l'hydroxyproline du collagène insoluble après incubation avec de la proline 5-^{14}C.

Tissus.	Nombre de cas.	Proline (c. p. m./µ mole). Moyenne.	Erreur type.	Hydroxyproline (c. p. m./µ mole). Moyenne.	Erreur type.
Aorte...........	10	161	± 56	47	±10
Foie............	10	2 136	±695	101	±34
Peau............	9	15	± 4	23	± 4

L'ensemble de ces observations soulève le problème d'une activité métabolique du collagène différente dans ces trois tissus. Le taux d'incorporation des acides aminés marqués dans le collagène est indépendant de sa concentration tissulaire, en particulier en ce qui concerne le tissu hépatique qui a une activité élevée pour une faible concentration en collagène. En outre, la comparaison des activités spécifiques de la proline et de l'hydroxyproline, pour l'aorte et surtout le foie, ne semble pas en faveur d'une filiation directe. En effet, leur rapport voisin de l'unité pour la peau, s'en écarte pour les deux autres organes considérés.

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Y. Gudefin.

(2) M. R. Stetten, *J. Biol. Chem.*, 181, 1949, p. 31.

(3) W. Van B. Robertson, *Biophys. J.*, 4, 1964, p. 93.

(4) H. A. Krebs, *Biochim. Biophys. Acta*, 4, 1950, p. 249.

(5) J. Hurych et M. Chvapil, *Biochim. Biophys. Acta*, 65, 1962, p. 170.

(6) B. Peterkofsky et D. J. Prockop, *Analyt. Biochem.*, 4, 1962, p. 400.

(Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté Mixte de Médecine et de Pharmacie, 8, avenue Rockefeller, Lyon, 8e.)

BIOCHIMIE. — *Incorporation du phosphore dans les cellules d'ascites tumorales en fonction de leurs concentrations.* Note (*) de Mmes ELBA BLADÉ et LOUISE HAREL, présentée par M. Jean Roche.

L'incorporation du phosphore dans les cellules d'ascite tumorale de la Souris dépend essentiellement de la concentration en cellules. Pour des concentrations inférieures à 3.10[6] cellules/ml. l'incorporation de phosphore minéral est d'autant plus élevée que la concentration cellulaire est faible. Pour les concentrations supérieures à 3.10[6] cellules/ml. la quantité de phosphore minéral incorporée par cellule reste la même quelle que soit la concentration en cellules.

Il a été observé depuis longtemps en culture de tissu que la multiplication des cellules s'arrête lorsque celles-ci deviennent confluentes et certains auteurs [(1), (2)] ont relié ces observations au phénomène d'inhibition de contact décrit par Abercrombie (3). On a déjà fait l'hypothèse que les contacts entre les cellules peuvent être responsables de la variation de la perméabilité de leurs membranes aux différents nutriments (4). Dans les cellules en suspension, la fréquence des contacts doit dépendre de la concentration cellulaire.

Nous avons étudié l'influence de la concentration en cellules sur l'incorporation du phosphore dans les cellules d'ascites tumorales de la Souris.

MATÉRIEL ET MÉTHODES. — Les cellules d'ascites tumorales FLS étaient prélevées entre 5 et 9 jours après la transplantation et lavées en solution isotonique par centrifugation à basse vitesse. Elles étaient incubées dans un milieu à pH 7,4 contenant du tampon tris 0,02 M du tampon phosphate 0,01 M, Cl_2Mg 0,015 M et KCl 0,14 M et 2 μCi de $HNa_2{}^{32}PO_4$ par millilitre.

Les cellules étaient immédiatement refroidies et centrifugées à 1000 t/mn pendant 3 mn à 0°C. Les culots étaient remis en suspension dans 10 volumes de NaCl 0,14 M et recentrifugés à basse vitesse. Ce lavage était répété trois fois. La troisième eau de lavage avait une radioactivité faible. Les cellules étaient ensuite traitées par l'acide trichloracétique (TCA) à 10 % à 0°C. La fraction acidosoluble contenait 80 à 90 % de la radioactivité totale des cellules. La fraction acidoprécipitable était lavée une fois dans le TCA et sa radioactivité était mesurée après solubilisation du précipité dans la soude.

Nous n'avons pas tenté de faire de distinction entre le phosphore intracellulaire et celui qui pourrait être fixé sur la membrane. Nous appellerons phosphore incorporé la quantité de phosphore liée aux cellules dans les conditions décrites ci-dessus.

Les cellules d'ascites tumorales contiennent environ 4 μg de phosphore minéral (Pi) par milligramme de protéines cellulaires (dosées par la technique de Lowry). Cette quantité n'a pas varié de façon significative au cours de l'incubation et des lavages. Le rapport entre la radioactivité

incorporée et la radioactivité spécifique du ^{32}P dans le milieu d'incubation donne la quantité de Pi incorporé (exprimée en microgrammes par milligramme de protéines). L'incorporation au temps o a été déterminée en présence de 2.4-dinitrophénol et en centrifugeant les cellules à 0°C immédiatement après l'addition de ^{32}P. Elle représentait environ 10 % de la quantité trouvée après 15 mn d'incubation à 37°C.

Ces méthodes nous ont toujours donné des résultats parfaitement reproductibles sur plusieurs échantillons d'une même préparation cellulaire. Nous avons toutefois noté des variations d'une préparation de cellules à l'autre, variations liées en partie à l'âge des cellules.

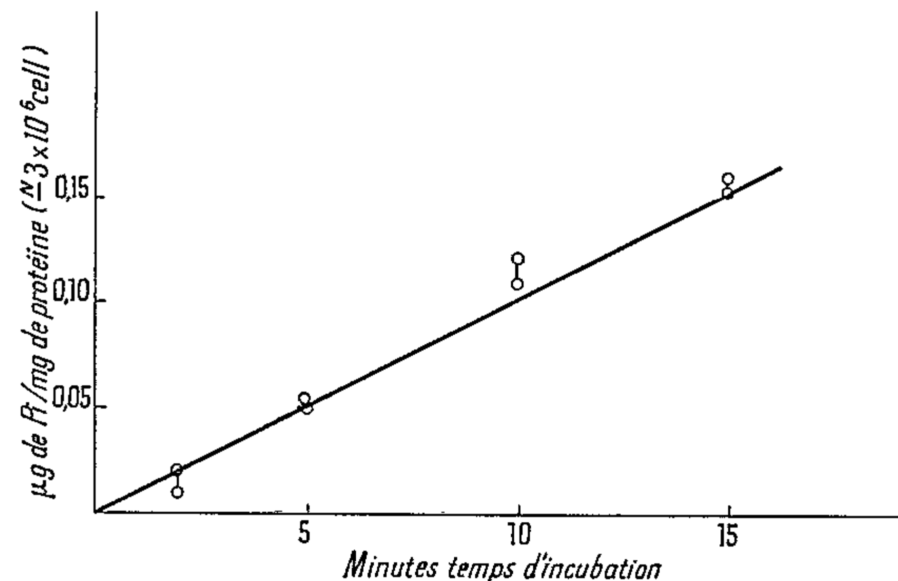


Fig. 1. — Incorporation de phosphore par les cellules d'ascites en fonction du temps d'incubation.

RÉSULTATS. — 1. *Influence du 2.4-dinitrophénol (DNP).* — Lorsque les cellules (en concentration 6.10^6 ml) sont incubées en présence de DNP à la concentration 10^{-4} M, l'incorporation du phosphore dans la cellule est inhibée de 50 %. Nous avons vérifié ce résultat dans quatre expériences. Une expérience type est donnée dans le tableau I. Rappelons que l'incorporation d'autres substrats dans les cellules d'ascites est aussi inhibée de 50 % par le DNP (5).

TABLEAU I.

Cellules d'ascites de 5 jours.	Phosphore incorporé dans les cellules. Fraction acidosoluble (µg de phosphore/mg protéine).	Fraction acidoinsoluble (µg de phosphore/mg protéine).
Témoin : Incubées 15 mn	0,39	0,06
	0,37	0,06
Incubées 15 mn + DNP (10^{-4} M)	0,17	0,028
Temps o DNP (10^{-4} M)	0,045	0,01

2. *Incorporation du Pi dans les cellules en fonction du temps.* — La courbe 1 montre que l'incorporation du phosphore dans les cellules d'ascite tumorales (en concentration $1,5.10^7$ ml) est proportionnelle au temps d'incubation entre 0 et 15 mn.

3. *Incorporation du phosphore en fonction de la concentration en phosphate dans le milieu d'incubation.* — Les cellules sont incubées pendant 15 mn (en concentration 6.10^6 ml) en présence de phosphore minéral en concentrations croissantes, la radioactivité spécifique de la solution restant constante.

La courbe 2 montre que l'incorporation du phosphore dans les cellules est proportionnelle à la concentration en phosphore minéral du milieu d'incubation jusqu'à la concentration de 10^{-2} M. La courbe s'infléchit pour des concentrations plus élevées.

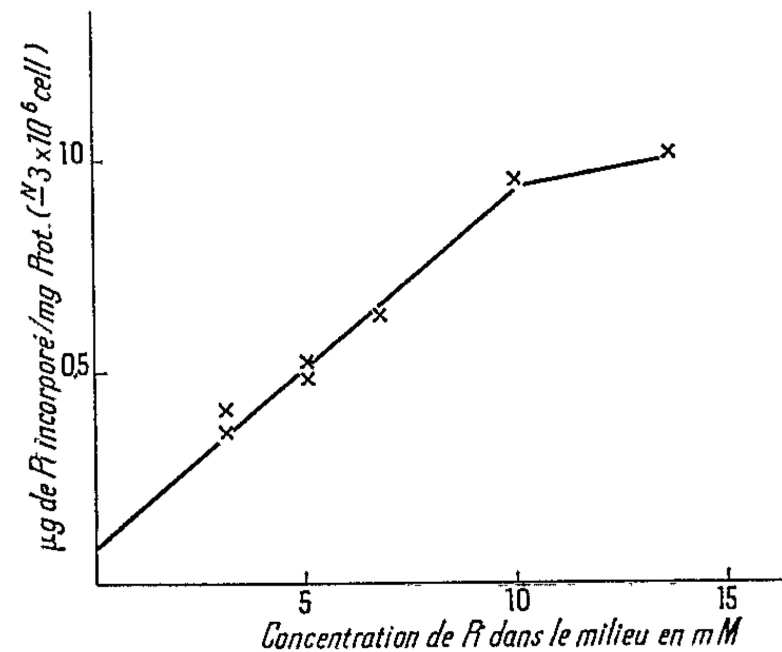


Fig. 2. — Incorporation de phosphore par les cellules d'ascites en fonction de la concentration de phosphore minéral dans le milieu (fraction acidosoluble)

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN CELLULES. — Les cellules en concentration variable étaient incubées 15 mn à 37°C dans le milieu décrit ci-avant et en présence de phosphate 0,01 M.

TABLEAU II.

Expériences.	Concentration en cellules dans le milieu d'incubation (nombre/ml).	Pi incorporé dans les cellules. Acidosoluble (µg de Pi/mg de protéine).	Acidoinsoluble (µg de Pi/mg de protéine).
Exp. I. Cellules de 9 jours	5.10^6	0,8	0,05
	5.10^5	3,5	0,120
	2.10^5	4,2	0,250
Exp. II. Cellules de 7 jours	$2,5.10^7$	0,46	0,058
	1.10^6	2,7	0,57
	5.10^5	4,4	1,9
Exp. III. Cellules de 7 jours	3.10^7	0,27	0,019
	$1,5.10^7$	0,30	0,025
	$7,5.10^6$	0,27	0,020
	3.10^6	0,26	0,023

Quelques résultats groupés dans le tableau II montrent clairement que l'incorporation du phosphore dans les cellules (exprimé en microgrammes de phosphore par milligramme de protéines) dépend essentiel-

lement de la concentration en cellules pour des concentrations inférieures à 3.10^6 par ml. En particulier dans l'expérience I l'incorporation du phosphore dans l'acidosoluble et dans l'acidoinsoluble est multipliée par 5 quand les cellules sont diluées 25 fois. Dans l'expérience II, l'incorporation du phosphore dans l'acidoinsoluble est multipliée par 30 et l'incorporation dans l'acidosoluble est multipliée par 10, quand les cellules sont diluées 50 fois. Par contre pour des concentrations en cellules supérieures à 3.10^6 (exp. III) nous ne remarquons pas de variation dans l'incorporation du phosphore dans l'acidosoluble comme dans l'acidoinsoluble. La « concentration critique » (comme on pourrait l'appeler) se situerait donc pour les cellules d'ascite tumorales aux alentours de 3.10^6 cellules/ml.

Ces résultats pourraient expliquer les observations courantes faites en culture de tissu concernant l'inhibition de la multiplication cellulaire et du métabolisme des cellules lorsque celles-ci deviennent confluentes.

Nos expériences montrent que la perte de l'activité métabolique des cellules n'est pas simplement liée à l'âge de la culture mais essentiellement à la concentration en cellules.

D'autre part puisque la dilution des cellules a un effet immédiat sur leur activité métabolique il paraît probable que l'événement premier est une augmentation du transport actif du phosphore et d'autres substrats à travers la membrane.

Dans une prochaine publication nous décrirons d'autres expériences qui montrent que l'inhibition de l'incorporation du phosphore par les cellules sous l'influence de la concentration cellulaire est bien liée à un effet de contact entre les membranes cellulaires.

(*) Séance du 31 mai 1965.

(1) A. Golde, *Virology*, 16, 1962, p. 9.
(2) E. M. Levine, Y. Becker, C. W. Boone et H. Eagle, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 53, 1965, p. 350.
(3) M. Abercrombie, in *Basic Mechanisms in Animal Virus Biology*, Cold Spring Harbor Symposia on Quantitative Biology, 27, 1962, p. 427.
(4) M. M. Swann, *Cancer Res.*, 18, 1958, p. 1118.
(5) P. G. Schalefield, *Can J. Biochem.*, 42, 1964, p. 917.

(*Centre de Recherches sur la cellule normale et cancéreuse,*
16, *avenue Vaillant-Couturier*, B. P. n° 8, *Villejuif, Seine.*)

BIOCHIMIE. — *Relations entre les structures tertiaire et quaternaire des macroglobulines humaines normales.* Note (*) de M. **Claude Gentou**, présentée par M. Jean Roche.

On a étudié deux sortes de dissociations des macroglobulines sériques. Les actions de la force ionique et de l'urée indiquent que la tyrosine est spécialement impliquée dans le maintien de la structure quaternaire des γ-macroglobulines. La congélation à — 15°C des solutions aqueuses d'α_2-macroglobulines s'accompagne d'une dissociation réversible à la température ordinaire; dans ce cas, les interactions entrant en jeu intéressent principalement l'histidine.

Les solutions de macroglobulines extraites du sérum par ultracentrifugation sur « solvant piège » [1] contiennent à la fois des protéines de mobilité électrophorétique γ_1 et α_2. Par dialyse contre de l'eau bidistillée amenée à pH 7 on sépare les γ_1-macroglobulines (euglobulines) qui précipitent et les α_2-macroglobulines (pseudoglobulines) qui restent en solution [2]. L'étude des macroglobulines ainsi préparées à partir de dix sérums différents a permis d'obtenir les résultats suivants.

Les γ_1-macroglobulines (γM) se caractérisent, sur les diagrammes de l'ultracentrifugation analytique par la présence de trois ou quatre constituants suivant la force ionique (μ) du milieu. Pour $\mu = 0{,}10$ à 0,15, on compte trois constituants M_1, M_2 et M_3 ayant des constantes de sédimentation $S^0_{20,w}$ qui varient respectivement selon les sujets de 16,5 à 19,5, de 24 à 30 et de 31 à 40. Ces constituants présentent entre eux des rapports de concentration assez constants :

$$\frac{[M_2]}{[M_1]} \# \frac{1}{6} \quad \text{et} \quad \frac{[M_3]}{[M_1]} \# \frac{1}{24}.$$

Ces rapports témoignent de l'existence d'une structure quaternaire par association d'éléments M_1; il est intéressant de constater que leur valeur diffère sensiblement de celle trouvée pour les macroglobulines pathologiques [3].

Pour $\mu \geq 0{,}20$, il apparaît un constituant plus léger $S^0_{20,w}$ 10,5, en même temps qu'augmente le nombre de résidus tyrosine dosés spectrophotométriquement (tableau I). De plus, le titrage des résidus tyrosine, effectué en suivant l'absorption des ions phénolates formés en fonction du pH, permet de distinguer trois variétés de résidus : l'une « normale » de pK apparent voisin de 10, deux autres « anormales », masquées, de pK apparents respectifs 11 à 11,5 et 11,5 à 12,5. Les proportions de ces trois variétés dépendent de la force ionique. Enfin, sous l'action de l'urée, 7,6 M, le nombre des résidus tyrosine titrables augmente et le rapport molaire tyrosine/tryptophane qui, à l'origine, est peu différent de 2, s'élève à 2,6,

tandis que les constituants M_1, M_2 et M_3 sont dissociés en unités 6, 9 et 14 S. La tyrosine est donc impliquée tout particulièrement dans le maintien de la structure quaternaire des γ_1-macroglobulines.

TABLEAU I.

Cas.	Force ionique du milieu (μ).	Tyrosine (mole de résidus $\times 10^4$ par gramme de γ_1-M).	Concentration relative du 10 S des γ_1-M (%).
1	0,15	2,90	0
2	0,25	3,10	1,0
3	0,25	3,15	1,5
4	0,25	3,50	4,1
5	0,25	4,20	7,3
6	0,25	4,55	8,1

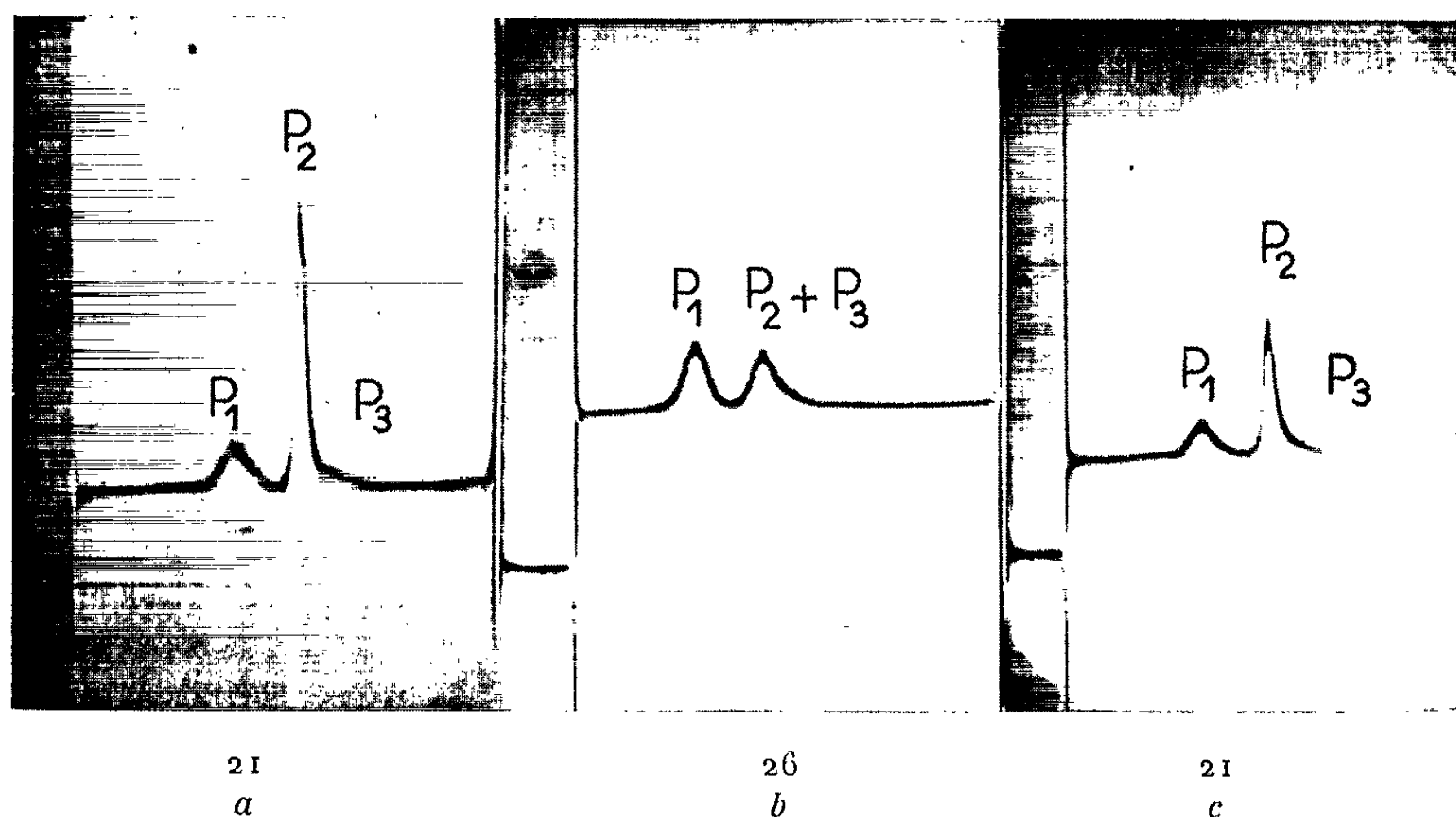
Les solutions d'α_2-macroglobulines (α_2M) apparaissent elles aussi hétérogènes sur les diagrammes d'ultracentrifugation analytique. Dans l'eau pure, il y a trois constituants P_1, P_2 et P_3 dont les constantes de sédimentation $S^0_{20,w}$ respectives varient selon les sujets, de 11 à 12, de 16 à 18 et de 18 à 20 (*fig.* 1 *a*). Leurs proportions sont modifiées par divers facteurs. La congélation à — 15°C favorise la dissociation avec production de P_1 (*fig.* 1 *b*) à des vitesses variables; l'équilibre de dissociation ($P_1 \# 50$ %) est en effet atteint en un ou douze mois à — 15°C selon les origines. Cette dissociation est réversible (*fig.* 1 *c*) en quelques heures ou plusieurs jours suivant les cas, par séjour à 20°C. L'élévation de température à 37°C pendant 3 h entraîne une dissociation très rapide, mais irréversible à 20°C.

La force ionique ($\mu = 0{,}1$ à 0,2) non seulement ne favorise pas la dissociation, mais empêche même la formation de P_1. La congélation à — 15°C n'a plus alors aucun effet sur la dissociation.

La spectrophotométrie d'absorption en ultraviolet révèle, selon l'origine des α_2M, 2,25 à 4.10^{-4} mole de résidus tyrosine et 0,75 à $1{,}25.10^{-4}$ mole de résidus tryptophane par gramme de protéines. Le rapport molaire tyrosine/tryptophane, peu différent de 3, se distingue donc de celui obtenu pour les γ_1M natives par une teneur moindre en tryptophane. La plupart des résidus tyrosine présentent un pK d'ionisation du groupe phénolique anormalement élevé (pK 11,9); une partie est « normalisée » (pK 10) par accroissement de la force ionique (environ 40 % à $\mu = 1$). L'urée 7,6 M ne fait pas apparaître de résidus tyrosine ou tryptophane masqués, bien qu'elle entraîne une scission des unités P_1, P_2 et P_3 en sous-unités 6, 9 et 13 S. Les titrages électrométriques des solutions aqueuses de α_2M montrent l'existence de 2 à 6.10^{-4} mole de groupes de chaque signe par gramme de protéine.

La force ionique ($\mu = 0{,}10$ à 0,15) fait apparaître un excès de charges positives et entraîne, au niveau de la structure quaternaire à la fois des associations (apparition d'un constituant 24 à 25 S) et des dissociations

(apparition d'un constituant 7 S). On a cherché à savoir si le constituant P_1 se formait à partir de P_2 ou de $P_2 + P_3$. On peut éliminer les constituants $P_2 + P_3$, plus lourds, en les collant au fond d'une cellule d'ultracentrifugeuse analytique. Si le culot contenant $P_2 + P_3$ et une partie de P_1, est repris en solution dans un milieu de force ionique physiologique ($\mu = 0{,}15$), il ne présente plus que $P_2 + P_3$; il y a donc eu association de P_1. Si ce culot est dissous dans de l'eau ($\mu \neq 0$), il présente les trois constituants P_1, P_2 et P_3. Quant au surnageant, il contient sans cesse, après élimination répétée de $P_2 + P_3$ puis de P_2, les deux constituants $P_1 + P_2$ qui sont donc en équilibre rapide d'association-dissociation



21 *a* — 26 *b* — 21 *c*

Fig. 1. — α_2-macroglobulines : réversibilité de la dissociation de P_1 (12 S).

a. Protéines natives; solvant H_2O; $\Delta n = 1.10^{-3}$; P_1 représente 25 %;

b. Même solution après congélation à — 15°C durant 30 jours; $\Delta n = 1.10^{-3}$; P_1 représente 53 %.

c. Même solution après 30 jours à — 15°C et 7 h à 20°C; $\Delta n = 0{,}7.10^{-3}$; P_1 représente de nouveau 27 %.

Les nombres indiqués sous les diagrammes d'ultracentrifugation correspondent au temps, en minutes, compté à partir du moment où le régime de pleine vitesse (59 780 t/mn) a été atteint; température : 20°C.

Des titrages électrométriques effectués, soit sur $P_2 + P_3$, soit sur $P_1 + P_2$ en nouvel équilibre, mettent en évidence une augmentation considérable du nombre des groupes des deux signes (50 à 70.10^{-4} mole par gramme de protéines) mais surtout des groupes histidine non chargés (30 à 40.10^{-4} mole par gramme de protéines). Il est permis de penser que les groupes histidine interviennent dans l'établissement de la structure quaternaire des α_2-macroglobulines.

Les macroglobulines de sérums humains normaux présentent donc une structure quaternaire variable avec la force ionique et la température. L'action de la force ionique, celle de l'urée et la participation des résidus tyrosine font penser que la structure quaternaire des γ_1-macroglobulines est déterminée d'une manière prépondérante par des interactions de type électrostatique. Dans le cas des α_2-macroglobulines, l'action de la congélation à — 15°C, celle de la force ionique et la participation des résidus histidine non chargés, indiqueraient que la structure quaternaire est essentiellement dépendante d'interactions entre groupes non polaires.

(*) Séance du 31 mai 1965.

(1) S. Filitti-Wurmser et L. Hartmann, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 44, 1962, p. 725.

(2) S. Filitti-Wurmser et L. Hartmann, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 44, 1962, p. 919.

(3) S. Filitti-Wurmser, C. Gentou et L. Hartmann, *Rev. Franç. Études Clin. et Biol.*, 9, 1964, p. 398.

(*Institut de Biologie physico-chimique, 13, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

BIOCHIMIE. — *Recherches sur la biosynthèse de l'acide ribonucléique du virus de la myéloblastose aviaire* [1]. Note (*) de Mme **Martha Rosenbergowa**, **Jacques Harel**, Mmes **Louise Harel** et **Fanny Lacour**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Le RNA du virus AMV diffère du RNA cellulaire stable par sa teneur plus élevée en A (acide adénylique). Dans les cellules myéloblastiques, la synthèse d'un RNA de haut poids moléculaire, et de composition proche de celle du RNA viral, et la synthèse de fractions de D-RNA cellulaires (ou « messagers ») plus riches en A, ont été mises en évidence.

Deux d'entre nous ont étudié avec J. Huppert [2] le virus de la myéloblastose aviaire (AMV) et son acide ribonucléique (RNA). Nous avons parallèlement analysé le RNA viral et les diverses fractions de RNA synthétisées dans les cellules myéloblastiques.

La culture des cellules *in vitro*, la marquage par ^{32}P, la préparation du virus et du RNA viral ont déjà été décrits [2] ainsi que les procédés d'extraction et de fractionnement du RNA cellulaire et d'analyse des nucléotides marqués [[3], [4]]. Le RNA de cellules de moelle osseuse normale a été étudié dans les mêmes conditions.

RNA viral. — Le RNA extrait du virus est dépolymérisé et il est difficile d'exclure sa contamination par le RNA cellulaire [2]. C'est pourquoi il a été précipité par $MgCl_2$ 0,2 M pour éliminer le S-RNA, et les produits de dégradation solubles. Le tableau I montre que la composition du RNA du virus semi-purifié est assez proche de celle du RNA cellulaire mais que le RNA du virus purifié a une teneur plus élevée en A (acide adénylique)

Tableau I.

Composition en nucléotides du RNA du virus AMV
(C + A + G + U = 100).

	C.	A.	G.	U.
Suivant nos résultats (*). Virus semi-purifié (a)....	26,3	21,7	30,0	22,0
Suivant nos résultats (*). Virus purifié (moyenne de quatre expériences (b)...	24,5 ± 1,5	26,0 ± 0,8	28,5 ± 1,7	20,9 ± 1,0
Suivant Bonar et coll. (5)...............	23,6	22,8	31,0	22,5
Suivant Travnicek et coll. (6)............	27,2	22,6	29,5	20,8

C, acide cytidylique; A, acide adénylique; G, acide guanylique; U, acide uridylique.
(*) Teneur en nucléotides radioactifs du RNA du virus libéré par des cellules marquées 48 h par ^{32}P.
(a) Virus non centrifugé en gradient de densité.
(b) Virus centrifugé en gradient de densité [2].

RNA cellulaire. — Le RNA extrait des cellules myéloblastiques présentait certaines propriétés anormales. Une proportion inhabituelle (40-80 % au lieu de 7-12 %) était soluble dans $MgCl_2$ 0,2 M. Dans le RNA précipitable centrifugé en gradient de saccharose, les deux pics de RNA ribosomal (18 S et 28 S) étaient en proportion inverse de la normale. Le RNA de

cellules de moelle normale avait les mêmes propriétés que le RNA des cellules leucémiques, mais une radioactivité spécifique 8 à 10 fois moindre.

Le tableau II illustre une expérience de détection d'un RNA lourd qui pourrait représenter le RNA viral endocellulaire. Le RNA a été extrait de cellules myéloblastiques marquées 48 h par ^{32}P. La fraction précipitable dans $MgCl_2$ (21 % du total) a été dialysée et ultracentrifugée en gradient de saccharose. Un pic 18 S et un pic 28 S ont été recueillis et analysés. Leur composition montrait la différence caractéristique entre le RNA 28 S et le RNA 18 S d'autres cellules animales [(3), (4), (7)]. Tout le produit marqué sédimentant au-delà de 30 S a été rassemblé, précipité par l'éthanol, dissous dans 0,5 ml de tampon phosphate et centrifugé à nouveau en gradient de saccharose. Il a été ainsi subdivisé en une fraction lourde $\geqq$ 40 S et une fraction plus légère $\leqq$ 25 S. Après addition de RNA transporteur non marqué et hydrolyse, la radioactivité de la fraction $\geqq$ 40 S (environ 2 ‰ de la radioactivité du RNA cellulaire total) a été retrouvée dans les ribonucléotides 2′ et 3′. La composition de cette fraction est apparue proche de celle du RNA du virus purifié. Par contre dans la fraction légère (qui pourrait être du DNA) les ribonucléotides étaient à peine marqués.

Tableau II.

Composition en nucléotides radioactifs du RNA de cellules myéloblastiques marquées 48 h par ^{32}P.

		C.	A.	G.	U.	$\frac{A+U}{C+G}$.
RNA soluble dans $MgCl^2$ 0,2 M		29,3	22,1	29,6	19,0	0,72
RNA précipitable dans $MgCl_2$ 0,2 M.	Fraction 18 S	26,4	23,8	28,4	21,4	0,82
	» 28 S	31,4	17,8	32,5	18,3	0,56
	» $\geqq$ 40 S	25,0	25,4	28,6	21,0	0,87

Nous avons aussi utilisé l'actinomycine qui inhibe la synthèse du RNA cellulaire sans affecter celle de certains virus (8). Dans les conditions du tableau III, l'actinomycine a diminué de 85-90 % le marquage du RNA cellulaire total, et de 95-96 % celui du RNA précipitable par $MgCl_2$.

Tableau III.

Composition en nucléotides radioactifs du RNA de cellules myéloblastiques marquées 18 h par ^{32}P *en présence d'actinomycine D.*
(1 μg par millilitre de milieu de culture).

		C.	A.	G.	U.	$\frac{A+U}{C+G}$.
RNA soluble dans $MgCl_2$ 0,2 M (*)		45,0	22,4	18,2	14,4	0,58
RNA précipitable dans $MgCl_2$ 0,2 M (**).	Fraction 8-12 S	21,5	33,0	23,7	21,8	1,21
	» 15-30 S	24,4	29,6	22,5	23,6	1,13
	» $\geqq$ 40 S	23,8	26,8	25,8	23,7	1,02

(*) L'excès de C est dû au marquage préférentiel de la séquence terminale du S-RNA (1).
(**) Fractions séparées par ultracentrifugation en gradient de saccharose.

Après centrifugation de ce dernier, on retrouvait presque 90 % de la radioactivité dans un pic 8-12 S, et de 2 à 4 % au-delà de 40 S. Le tableau III montre que la majeure partie de ce RNA marqué a une composition proche de celle du DNA par sa teneur en A + U mais avec un large excès de A. Seule une fraction $\geqq$ 40 S, retrouvée dans quatre expériences, a une composition plus proche de celle du RNA viral. Dans les cellules de moelle normale, la trop faible radioactivité de cette fraction ne nous a pas permis de l'analyser. Enfin ces résultats montrent que, dans des cellules aviaires comme dans le foie de Rat ([8]), l'actinomycine n'inhibe pas totalement la synthèse de D-RNA ou RNA « messager ».

Conclusions. — Le RNA du virus, bien qu'il puisse être contaminé par le RNA cellulaire ([2]), diffère de ce dernier par sa teneur plus élevée en A. Dans les cellules myéloblastiques, la synthèse d'une minime fraction de RNA très polymérisé et de composition voisine a pu être détectée. Il n'est pas exclu que ce RNA lourd représente une association de RNA viral et de RNA cellulaire. S'il en était ainsi le RNA viral aurait une teneur en A encore plus haute, et sa composition pourrait mimer celle d'un « messager » cellulaire riche en A. Nos résultats peuvent aussi expliquer pourquoi il paraît possible d'extraire des cellules leucémiques aviaires un RNA capable d'induire la leucémie ([9]), alors que le RNA isolé du virus est dépolymérisé par une enzyme associée aux virions ([2]).

Avec P. Vigier et A. Goldé des données similaires ont été obtenues sur la composition du RNA du virus et des cellules de Rous.

(*) Séance du 31 mai 1965.

([1]) Travail effectué avec la collaboration technique de MM. G. Frezoul et T. Huynh et l'aide financière de la D. G. R. S. T. (contrat n° 61-FR-060).

([2]) M. Rosenbergowa, F. Lacour et J. Huppert, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5145.

([3]) J. Harel, L. Harel, F. Lacour, A. Boer et J. Imbenotte, *J. Mol. Biol.*, 7, 1963, p. 645.

([4]) L. Harel, J. Harel, A. Boer, J. Imbenotte et N. Carpeni, *Biochim. Biophys. Acta*, 87, 1964, p. 212.

([5]) R. A. Bonar, R. H. Purcell, D. Beard et J. W. Beard, *J. Nat. Cancer Inst.*, 31, 1963, p. 705.

([6]) M. Travnicek, L. Buric, J. Riman et F. Sorm, *Néoplasma*, 11, 1964, p. 571.

([7]) L. Harel, J. Harel et J. Imbenotte, *Colloque de la Société de Chimie biologique sur le RNA*. Paris, février 1965 (sous presse).

([8]) E. Reich, R. M. Franklin, A. J. Shatkin et E. L. Tatum, *Science*, 134, 1961, p. 556.

([9]) F. Lacour et J. Harel, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4231.

(*Institut Gustave Roussy*
et *Centre de Recherches sur la Cellule Normale et Cancéreuse*,
Villejuif, Seine.)

BIOCHIMIE ÉLECTRONIQUE. — *Aspects électroniques de la transcription et de la translation dans* E. Coli. Note (*) de Mme **Andrée Goudot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Par l'intermédiaire de Mn^{+2} les A-U et G-C des triphosphonucléosides libres se disposent selon les A-T et G-C du DNA modèle. Ce RNA copie du DNA va se dédoubler sous l'action des ribosomes : une chaîne se scindant en *s*-RNA l'autre chaîne complémentaire est le *m*-RNA sur lequel viendront se fixer les AA-*s*-RNA. La protéine se reconstitue ainsi sur un RNA copie du DNA du gène.

Dans une précédente Note (1) j'avais considéré Mg^{+2} comme intermédiaire dans la synthèse de RNA ce qui donne alors un RNA où le G-C est accepteur vis-à-vis du A-T de DNA, un tel phénomène pourrait se produire au cas où un RNA-Mg^{+2} serait introduit dans le noyau cellulaire. Selon les derniers résultats expérimentaux (2) il semble que ce soit Mn^{+2} qui soit utilisé lors de la transcription dans le *E. Coli* en présence de polymérase.

1. Synthèse de RNA selon un DNA modèle par l'intermédiaire de Mn^{+2}. — Il a été montré que la polymérase de *E. Coli*, en présence de Mn^{+2} polymérise les ribonucléosides triphosphates. On peut donc considérer le processus de *transcription* avec DNA comme modèle en présence de ribonucléosides triphosphates libres et de polymérase permettant la formation de liaisons diester. L'incorporation de Mn^{+2} pouvant être l'initiateur du processus en formant des complexes A-Mn^{+2}-T et G-Mn^{+2}-C.

	DNA-Mn^{+2}.			
	A-Mn^{+2}-T.	G-Mn^{+2}-C.	A-U.	G-C.
p. h. n. o.	1,4180	1,4087	1,2534	1,3210
p. b. n. l.	1,2889	1,3198	0,9854	1,1785

D'après ce tableau on peut voir que le plus bas niveau libre (1,2889) de A-Mn^{+2}-T est « accepteur » de la paire d'électrons occupant le plus haut niveau (1,2534) de A-U. D'autre part le p. h. n. o. (1,3210) de G-C du ribonucléoside est sensiblement de même énergie que le p. b. n. l. de G-Mn^{+2}-C qui peut donc recevoir la paire d'électrons π sans échange d'énergie.

Des complexes d'échanges π vont donc se former. Les molécules A-U venant se disposer chacune au-dessus de chaque molécule A-T du DNA, alors que chaque G-C des ribonucléosides triphosphates vont se disposer parallèlement à chaque G-C du DNA modèle. Alors les ribonucléosides triphosphates dont les A-U et G-C sont disposés ainsi parallèlement entre eux et maintenus à une distance qui est celle des A-T et G-C dans le DNA, vont facilement pouvoir être liés entre eux par des liaisons diesters catalysées par la polymérase avec libération de molécules P-P.

Il s'est constitué ainsi un complexe hybride DNA-Mn^{+2}-RNA à quatre chaînes [3] de polynucléotides enroulées autour de l'axe du DNA modèle. Ce complexe est toutefois très instable du fait que les électrons π des Pu-Py doivent utiliser les *orbitales de liaisons vacantes* du cation métallique intermédiaire. Or ce cation métallique ne possède pas suffisamment d'orbitales de liaisons vacantes pour recevoir tous les électrons des deux molécules Pu-Py qui interviennent dans la formation des complexes (A-U)-Mn^{+2}-(A-T) et (G-C)-Mn^{+2}-(G-C). Ces molécules devront donc utiliser aussi les orbitales antiliantes du cation métallique. A l'inverse des électrons occupant les orbitales liantes, les électrons occupant les *orbitales antiliantes* tendent à faire se repousser les deux molécules (Pu-Py). Le complexe hybride DNA-Mn^{+2}-RNA à quatre chaînes va donc très facilement se dédoubler en deux acides nucléiques à deux chaînes : DNA et RNA avec libération des cations Mn^{+2} intermédiaires.

Ce processus n'impose plus que le DNA se dédouble, ce qui impliquait la rupture d'un nombre important de liaisons H [2] et par conséquent nécessite une énergie extérieure. Par l'intermédiaire de Mn^{+2} le DNA modèle ne subit aucun changement, le RNA formé est à double chaîne (double stranded) et le processus s'accomplit pratiquement sans dépense d'énergie.

2. Liaisons ribosomiques par l'intermédiaire de Mg^{+2}. — Le RNA obtenu par transcription sur le DNA modèle pénètre dans le cytoplasme. Ce RNA comporte autant de A-U et de G-C que le DNA, qui lui a servi de modèle, possédait de A-T et de G-C. Ce DNA modèle provenait sans doute d'un gène et correspondait à une certaine protéine que le RNA est chargé de synthétiser. Il est donc logique de penser que le complexe (AA-*s*-RNA...AA_n-*s*-RNAa_n)/*m*-RNA reconstitue le même système que le gène correspondant à la protéine à synthétiser.

Les s-RNA *et le m*-RNA *sont à chaîne simple* (*single stranded*). — La molécule de RNA synthétisée selon un DNA modèle est soumise dans le cytoplasme à deux sortes de particules ribosomiques par l'intermédiaire de Mg^{+2}. Le RNA transcrit se trouve alors soumis de part et d'autre :

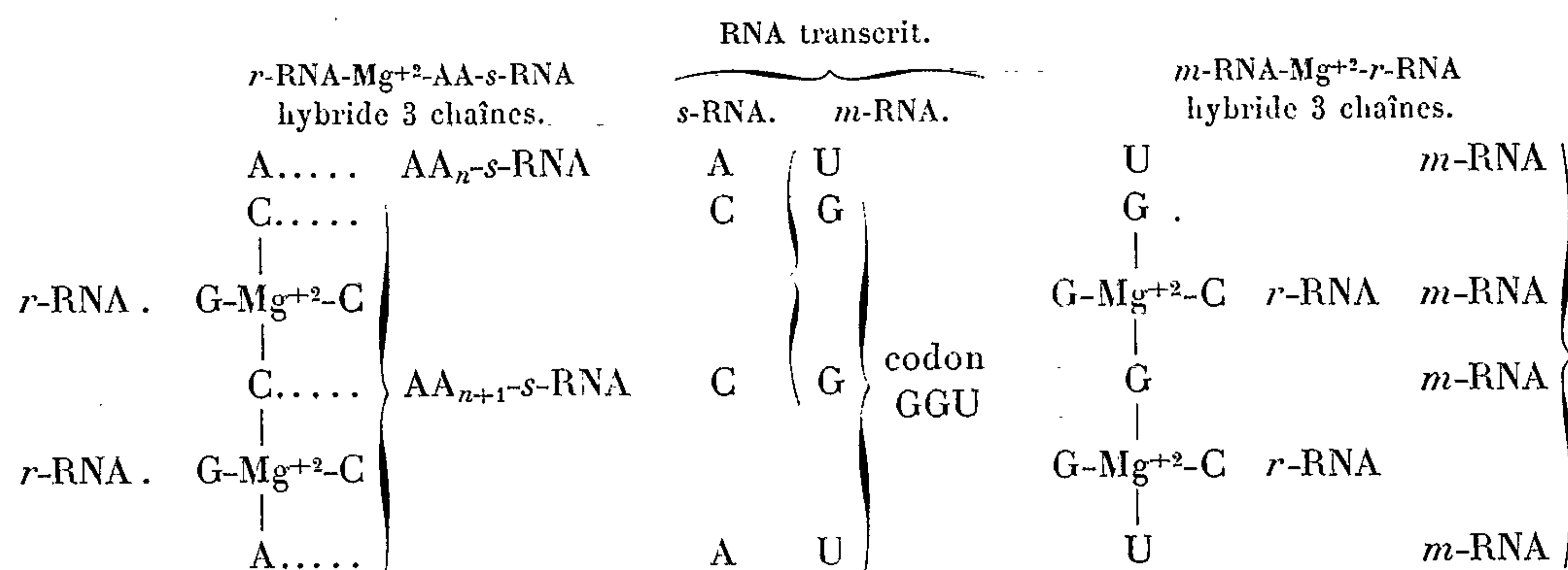
	r-RNA-Mg^{+2}.		RNA transcrit.		*r*-RNA-Mg^{+2}.	
	A-Mg^{+2}-U.	G-Mg^{+2}-C.	A-U.	G-C.	G-Mg^{+2}-C.	A-Mg^{+2}-U.
p. h. n. o....	1,4325	1,3222	1,2534	1,3210	1,3222	1,4325
p. b. n. l. ...	1,0015	1,2854	0,9854	1,1785	1,2854	1,0015

Le p. h. n. o. de G-C et celui de G-Mg^{+2}-C ont sensiblement la même valeur. D'autre part le p. b. n. l. de G-Mg^{+2}-C est accepteur par rapport à la paire d'électrons du p. h. n. o. de A-U. Les Pu-Py du RNA transcrit vont donc être soumis de part et d'autre à l'attraction des Pu-Mg^{+2}-Py des RNA ribosomiques. Ces forces égales de part et d'autre du RNA transcrit à double chaîne vont tendre à faire dédoubler ce RNA en deux chaînes simples.

Les Mg^{+2} qui forment des complexes de coordination 4 non saturés Pu-Mg^{+2}-Py dans les *r*-RNA, vont alors se lier de part et d'autre de ces plans avec des groupements devenus libres des Pu ou Py de chacune des chaînes de RNA dédoublé.

Une des chaînes du RNA transcrit peut être maintenue par une file de polyribosomes en un complexe *m*-RNA-Mg^{+2}-RNA. Alors que l'autre peut se dissocier en *r*-RNA-Mg^{+2}-*s*-RNA. Chacun de ces complexes est formé de trois chaînes de polynucléotides où deux sont réunies par des plans Pu-Mg^{+2}-Py, la troisième ayant ses bases Pu et Py qui alternent avec ces plans.

3. Complexe AA-*s*-RNA/*m*-RNA et synthèse de la protéine. — Les *s*-RNA ayant fixé chacun un acide aminé, on peut représenter le système selon l'exemple du schéma ci-dessous.



Si le complexe formé par le *m*-RNA et le ribosome est stabilisé les *s*-RNA liés aux RNA ribosomiques se déplacent pour aller fixer les acides aminés, mais pour synthétiser la protéine du gène il faut que les différents acides aminés se trouvent disposés les uns par rapport aux autres comme dans le gène. Donc que le RNA se reforme tel qu'il était lors de sa transcription.

C'est alors que peut intervenir un excès de K^+ ou de Na^+ qui sont des cations des métaux alcalins ne donnant généralement que des complexes de coordination 4. Les cations monovalents prennent difficilement la place de cations divalents. Cependant si K^+ est en excès il peut se substituer à Mg^{+2} dans les complexes AA-*s*-RNA/*r*-RNA et *m*-RNA/*r*-RNA. Alors seules les liaisons avec les molécules planes Pu-Py subsistent dans la formation d'un complexe Pu-K^+-Py de coordination 4, les liaisons perpendiculaires à ce plan ne peuvent se faire. Il s'ensuit que les complexes hybrides à trois chaînes AA-*s*-RNA/*r*-RNA et *m*-RNA/*r*-RNA se dédoublent. Les chaînes simples AA-*s*-RNA et *m*-RNA se libèrent du *r*-RNA-K^+. Les liaisons H qui existaient entre Pu et Py dans le RNA transcrit, vont pouvoir se reformer entre le *m*-RNA et les *s*-RNA auxquels sont maintenant fixés les acides aminés. Ce RNA à double chaîne : reproduit dans le cyco-

plasme, la structure équivalente à celle du DNA du gène, relatif à la protéine spécifique. On peut résumer le processus dans la relation

$$(AA_1\text{-}s\text{-RNA}\,a_1 + \ldots + AA_n\text{-}s\text{-RNA}\,a_n + AA_{n+1}\text{-}s\text{-RNA}\,a_{n+1}) + m\text{-RNA} = AA_1 \ldots AA_{n+1}) + \text{RNA}_{\text{transcrit}}.$$

Les complexes Pu-K^+-Py donnant *r*-RNA-K^+, sont peu stables du fait que K^+ forment surtout des liaisons ioniques avec O mais moins facilement avec N^+ des sommets 1′ des bases puriques et pyrimidiques. Les cations K^+ doivent donc se libérer assez facilement du RNA ribosomique

Ce processus de translation est tout à fait transitoire, donc rapide. Il peut permettre cependant la synthèse d'une protéine spécifique d'un gène déterminé puisque le DNA de ce gène a donné par transcription le RNA qui va former le *m*-RNA et les *s*-RNA. Ce RNA se reformant ensuite avec les mêmes dispositions des Pu-Py après que les *s*-RNA aient fixé les différents acides aminés.

De plus la transcription et la translation se réalisent à peu près sans dépense d'énergie. Ce qui semble bien être le cas *in vivo.*

Il n'y aurait de rupture de liaisons H que lorsqu'elle serait « provoquée » par la présence de complexes non saturés Pu-Mg^{+2}-Py.

4. Cycle du métabolisme cellulaire. — Pendant sa période de vie autonome, la cellule synthétise des protéines et ne peut se reproduire. Si l'on considère la synthèse de *novo* du DNA ([3]) ou la transcription, qui se produisent l'une et l'autre à partir d'un DNA modèle, on peut voir une relation entre ces deux synthèses :

	A-Mn^{+2}-T.	G-Mn^{+2}-C.	A-T.	G-C.	A-U.
p. h. n. o.	1,4180	1,4087	1,2410	1,3210	1,2534
p. b. n. l.	1,2889	1,3198	1,2239	1,1785	0,9854

D'après ce tableau on voit que le p. b. n. l. (1,2889) de A-Mn^{+2}-T est accepteur aussi bien de la paire d'électrons du p. h. n. o. (1,2410) de A-T que du p. h. n. o. (1,2534) de A-U; cependant le p. h. n. o. (1,2534) de A-U s'interpose entre le p. h. n. o. (1,2410) de A-T et le p. b. n. l. (1,2889) de A-Mn^{+2}-T. En conséquence le RNA a plus de chance de se synthétiser que le DNA en présence de Mn^{+2} et de polymérase. Il s'ensuit que plus le nombre de protéines à synthétiser est élevé c'est-à-dire plus il y a de RNA qui se synthétise plus la mitose est retardée. Au contraire lorsque la transcription ou la translation sont inhibées la mitose doit pouvoir s'accélérer.

(*) Séance du 17 mai 1965.

([1]) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2032.

([2]) F. H. C. Crick, *VIe Congrès international de Biochimie*, New York (U. S. A.), juillet-août 1964.

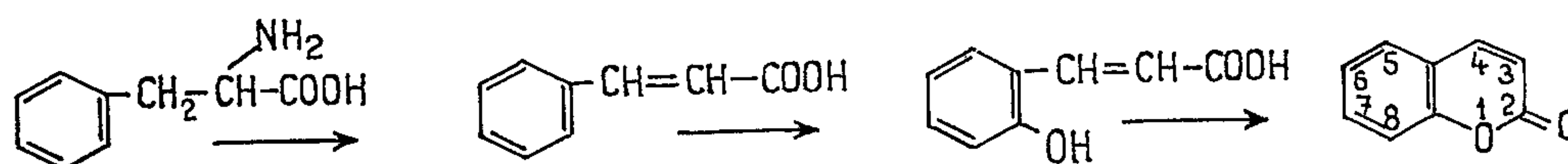
([3]) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3494.

(45, *boulevard Murat, Paris,* 16e.)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Préparation de l'acide o-hydroxybenzoylacétique précurseur possible des hydroxy-4 coumarines naturelles.* Note (*) de M. **Albert Resplandy**, présentée par M. Roger Heim.

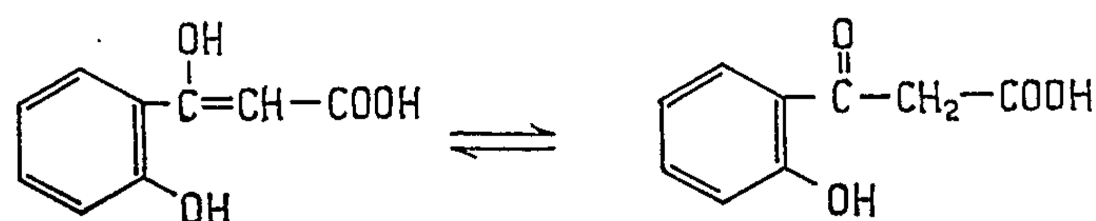
Le traitement par l'éthylate de sodium de l'hydroxy-4 coumarine préalablement acétylée en 3 permet d'obtenir l'acide *o*-hydroxybenzoylacétique qu'on peut ranger auprès des substances fondamentales en C_6C_3 dans la classification biogénétique des constituants végétaux.

Weygand et coll. ([7]) ont montré que la coumarine est élaborée dans les racines de *Melilotus off.* à partir de phénylalanine et d'acide cinnamique. Il s'ensuit que les derniers stades de la biogenèse comportent une hydroxylation en ortho de la chaîne latérale et une cyclodéshydratation.



La biogenèse des hydroxy-4 coumarines reste encore à préciser. Toutefois, le champ des hypothèses semble limité par le fait qu'on obtient, *in vitro*, les composés de cette série, non pas à partir de la coumarine, mais en formant un cycle lactonique sur un phénol en une cétone convenablement choisie (*cf.* méthodes de Anschutz, de Pauly-Lockeman, de Boyd-Robertson, de Mentzer et coll., etc.).

C'est donc par analogie que Mentzer et Fatianoff ([5]) suggèrent que les hydroxy-4 coumarines naturelles pourraient se former à partir d'un acide *o*-hydroxycinnamique ayant un OH en 3 et correspondant à la forme énolique de l'acide *o*-hydroxybenzoylacétique.



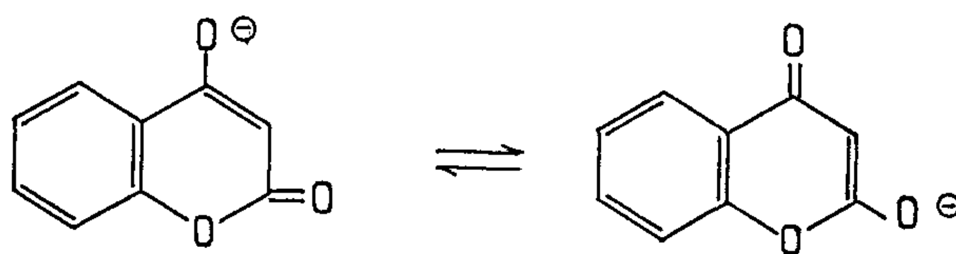
Cet acide n'ayant pas, à notre connaissance, été préparé, le premier argument en faveur de l'hypothèse biogénétique de Mentzer et Fatianoff devait consister à en réaliser la synthèse puis la transformation en lactone.

Théoriquement, le procédé le plus direct pour obtenir l'acide *o*-hydroxybenzoylacétique est l'ouverture du cycle lactonique de l'hydroxy-4 coumarine. Cependant, les techniques qui ont déjà été essayées recourent à des traitements énergiques provoquant systématiquement une décarboxylation en *o*-hydroxyacétophénone, aussi bien en milieu basique ([1]) qu'en milieu acide ([3]).

Il nous a donc paru opportun d'étendre à l'hydroxy-4 coumarine le procédé qui nous a permis de préparer des acides dioxo-3.5 aryl-5 penta-

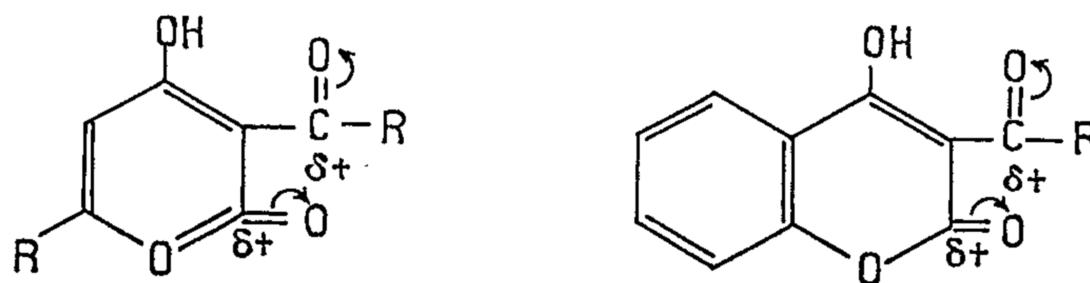
noïques en traitant par l'éthylate de sodium des acyl-3 hydroxy-4 aryl-6α pyrones ([6]). Ce procédé paraissait d'autant mieux convenir que nous l'avions également appliqué à l'hydroxy-4 phényl-6α pyrone. Or, lorsqu'on soumet à un reflux, même prolongé, une solution éthanolique d'hydroxy-4 coumarine additionnée d'éthylate de sodium, on obtient la séparation d'une fraction dont la solution aqueuse redonne le produit de départ lorsqu'on l'acidifie.

Nous avons constaté que le spectre d'absorption dans l'ultraviolet du dérivé sodé ainsi obtenu (un seul maximum, absorption axée sur 292 mμ) n'avait pas de similitude avec celui de l'hydroxy-4 coumarine (trois maximums à 266, 278, 302 mμ) mais se rapprochait de celui de la méthyl-3 chromone ([8]) (un seul maximum à 299 mμ). Nous en avons déduit, qu'en milieu alcalin, l'hydroxy-4 coumarine devait avoir la même structure γ-pyronique que lors de sa méthylation par le diazométhane, laquelle conduit préférentiellement au dérivé méthoxy-2 ([1]).



Cette forme γ-pyronique explique l'échec de nos essais en milieu alcalin, l'attaque de la fonction lactone par une base n'étant plus concevable par un mécanisme classique.

Nous avons alors considéré que, si un substituant cétonique en 3 favorisait le clivage des hydroxy-4 aryl-6α pyrones ([6]), ce substituant pouvait avoir un rôle déterminant dans le cas de l'hydroxy-4 coumarine.



Effectivement, le traitement de l'acétyl-3 hydroxy-4 coumarine ([9]) par l'éthylate de sodium provoque, d'une part, la désacétylation avec formation d'un carbanion favorisée par les carbonyles encadrant le carbone 3, d'autre part, une ouverture de l'hétérocycle à laquelle rien ne s'oppose. Il se sépare finalement un précipité qui est un mélange du dérivé sodé de l'acide *o*-hydroxybenzoylacétique et d'acétate de sodium.

En acidifiant une solution aqueuse de ce précipité, on obtient directement de fines aiguilles incolores ou légèrement ambrées sans point de fusion franc et se décomposant déjà vers 80°. Ces cristaux répondent à la formule $C_9H_8O_4$.

Analyse : calculé %, C 59,46; H 4,54; trouvé %, C 59,39 et 59,13; H 4,50 et 4,81.

Les caractéristiques spectrales dans l'ultraviolet sont les suivantes : λ_{max}^{EtOH} 253 et 316 mμ avec log ε 2,96 et 2,54; λ_{min}^{EtOH} 232 et 284 mμ avec log ε 2,46 et 2,13.

Le spectre d'absorption dans l'infrarouge comporte des bandes vers 2,83, 5,92 et 6,12 μ, respectivement attribuées à un hydroxyle, une cétone et à des doubles liaisons conjuguées. On distingue en outre une zone d'absorption située entre 3,70 et 3,90 μ attribuée à une fonction acide.

Dans le spectre de R. M. N. n'apparaissent pratiquement que le groupe de signaux des protons aromatiques et un singulet vers 4,12 P.P.M. attribué au CH_2 du groupement acide β-cétonique. Le rapport de l'intégration de ce signal à l'intégration globale des protons de la molécule correspond bien à la constitution de l'acide *o*-hydroxybenzoylacétique et confirme que la cétone n'est rigoureusement pas énolisée.

Une preuve complémentaire de structure est apportée par la cyclo-déshydratation conduisant à l'hydroxy-4 coumarine réalisée avec l'acide tétraphosphorique.

Certains de nos échantillons se sont décomposés spontanément en *o*-hydroxyacétophénone alors que la chaleur provoque simultanément la formation d'hydroxy-4 coumarine et d'*o*-hydroxyacétophénone. Enfin, on notera qu'une solution éthanolique de notre acide vire au rouge cerise lorsqu'on l'additionne de quelques gouttes de chlorure ferrique.

(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) F. ARNDT, L. LOEWE, H. UN et E. AYCA, *Ber.*, 84, 1951, p. 319.

(2) R. ANSCHUTZ et M. E. SCHOLL, *Ann. Chem.*, 379, 1911, p. 333.

(3) C. DESCHAMPS-VALLET, *Thèse* (État), Lyon, 1963, chap. III; C. MENTZER, J. CHOPIN et M. MERCIER, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1034.

(4) J. KLOSA, *Archiv. Pharm.*, 289, 1956, p. 104.

(5) C. MENTZER et O. FATIANOFF, *Actualités de Phytochimie fondamentale*, Masson, Paris, 1964, p. 91.

(6) A. RESPLANDY, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1064; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1332 et 1965, p. 525.

(7) F. WEYGAND, H. SIMON, H. G. FLOSS et U. MOTHES, *Z. Naturforsch.*, 15 *b*, 1960, p. 765.

(8) Nous avons utilisé comme substance de référence la chromone dont nous disposions.

(9) L'acétylation en 3 de l'hydroxy-4 coumarine s'effectue facilement par la méthode de Klosa (4).

(*Laboratoire de Chimie appliquée aux Corps organisés, Muséum*).

GÉNÉTIQUE MICROBIENNE. — *Un bactériophage spécifique du type sexuel F⁻ d'*Escherichia coli K 12 (¹). Note (*) de M. **François Cuzin**, transmise par M. Charles Gernez-Rieux.

Le phage virulent Φ II ne peut se reproduire dans les bactéries *Escherichia coli* K 12 hébergeant l'épisome F, autonome ou intégré. Comme l'adsorption du phage est identique sur les bactéries mâles et femelles, un stade ultérieur du développement doit être inhibé chez les bactéries mâles.

Les bactériophages qui lysent *Escherichia coli* se multiplient pour la plupart dans des bactéries de n'importe quel type sexuel. On connaît cependant plusieurs cas où la multiplication du phage n'est possible que dans les bactéries mâles ou femelles. Certains bactériophages ne s'adsorbent que sur les bactéries mâles [(2), (3)], vraisemblablement parce qu'ils utilisent comme récepteur une des structures superficielles nécessaires à la conjugaison. D'autres bactériophages ont été décrits, dont la multiplication est en partie inhibée dans les souches F^-, soit par un défaut

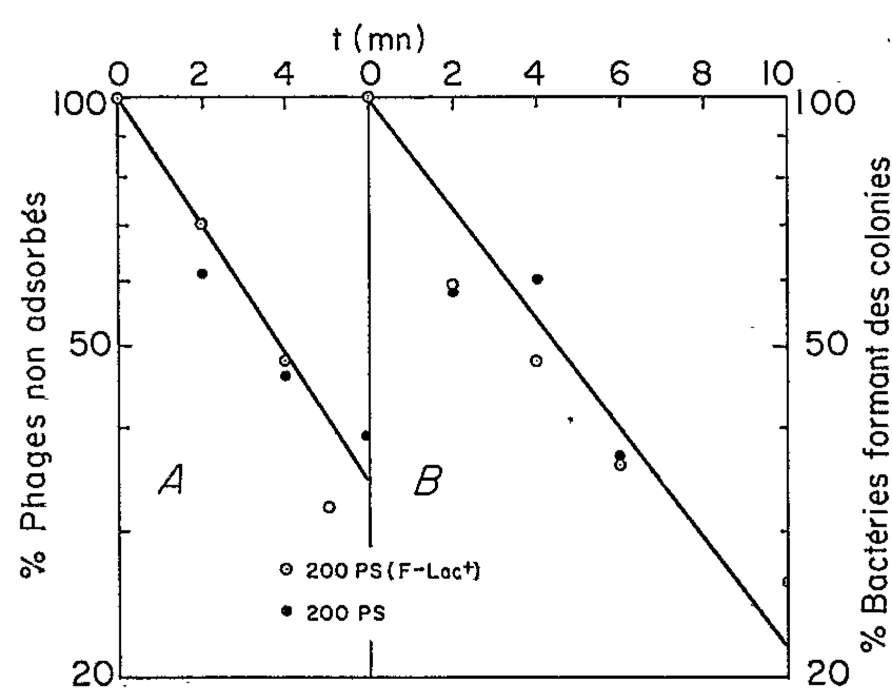


Fig. 1.

A. Adsorption du phage Φ II : les bactéries en croissance exponentielle sont infectées au temps 0 par du phage Φ II, à raison de 0,1 phage/bactérie. Aux temps indiqués, un échantillon de la culture infectée est dilué et centrifugé à 0°. Le surnageant est titré sur des bactéries indicatrices F^-.

Ordonnée : logarithme de la fraction des phages présente dans le surnageant.

Abscisse : temps en minutes.

B. Survie des bactéries après infection : l'infection est faite au temps 0, à une multiplicité d'environ 1 phage/bactérie. A divers temps, un échantillon de la culture infectée est dilué pour arrêter l'adsorption, puis étalé sur milieu gélosé. Les colonies sont comptées après 20 h à 37°.

Ordonnée : logarithme du pourcentage des bactéries qui forment des colonies.

Abscisse : temps en minutes.

d'adsorption ([3]), soit par blocage à un stade ultérieur du développement [([4]), ([5])]. Nous décrirons ici quelques propriétés d'un phage virulent de ce dernier type.

TABLEAU I.

Souche (*).	Génotype (**).	Type sexuel.	Efficacité d'étalement.
Escherichia coli B	Prototrophe	F^-	1
{ » » K 12 200 PS	$B_1^-Lac_y^-$	F^-	1
{ » » 200 PS (FLac+)	$B_1^-Lac_y^-/FLac^+$	F'	$< 10^{-9}$
{ » » *C* 600	$B_1^-T^-L^-Lac_y^-$	F^-	1
{ » » *C* 600 (FLac+)	$B_1^-T^-L^-Lac_y^-/FLac^{+'}$	F'	$< 10^{-9}$
{ » » 2 000 *x* 74 *k*	$B_1^-T^-L^-Arg^-Lac^-$	F^-	1
{ » » 2 000 *x* 74 *k* (FLac+)	$B_1^-T^-L^-Arg^-Lac^-/Flac^+$	F'	$< 10^{-9}$
Hfr II	B_1^-	*Hfr*	$< 10^{-9}$
Hfr P 10	$B_1^-T^-L^-Lac^-Mal^-$	*Hfr*	$< 10^{-9}$
Hfr AB 311	$B_1^-T^-L^-Lac^-$	*Hfr*	$< 10^{-9}$

(*) Les souches isogéniques sont désignées par une accolade.

(**) Biosynthèse de la vitamine B_1 (B_1), de la thréonine (T), de la leucine (L), de l'arginine (Arg), fermentation du lactose (Lac) et synthèse de la β-galactoside-perméase (Lac_y), fermentation du maltose (Mal).

Le bactériophage Φ II, isolé par Monod et Wollman ([6]), est un phage virulent à grandes plages, qui se reproduit dans les bactéries des souches B et K 12 d'*Escherichia coli*. Toutefois, dans la souche K 12, on observe des plages si les bactéries sont de type F^-, mais non si elles sont de type F^+

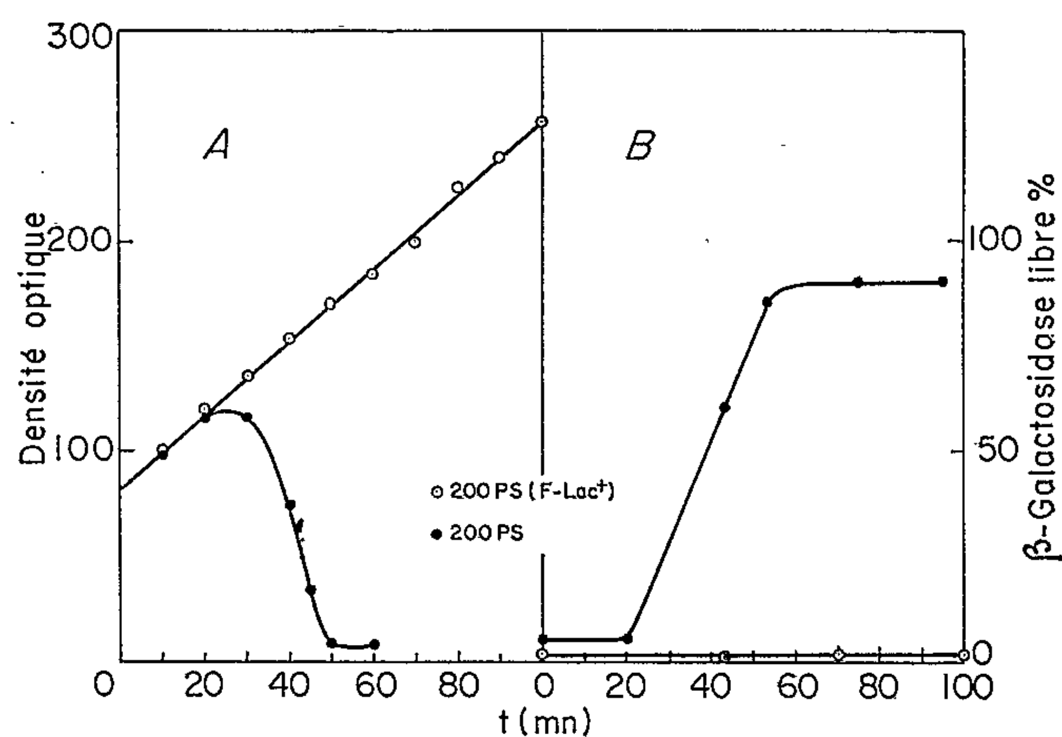


Fig. 2. — Des bactéries en croissance exponentielle sont infectées en milieu complet contenant de l'isopropyl-thiogalactoside (10^{-3} M), à raison de 2 à 4 phages/bactérie. La densité optique (600 mμ) des suspensions est suivie en fonction du temps (graphique A).

A divers temps, l'activité β-galactosidasique est mesurée sur 1 ml de la suspension (après toluénisation), et sur la même quantité de surnageant, après centrifugation (10 mn à 4 000 t/mn). Le rapport des deux mesures est figuré en fonction du temps (graphique B).

ou *Hfr*. Des titrages sur des souches isogéniques ne différant que par la présence de l'épisome sexuel montrent que l'efficacité d'étalement varie entre ces souches dans la proportion d'au moins 1 à 10^{-9} (tableau I). En fait, nous n'avons jamais obtenu aucune plage sur une souche portant un épisome sexuel fonctionnel; parmi les souches hébergeant un mutant défectif de l'épisome F ([7]), certaines sont sensibles au phage Φ II.

L'adsorption du phage a lieu sensiblement à la même vitesse sur des bactéries mâles et sur des bactéries femelles isogéniques (*fig.* 1). Les bactéries

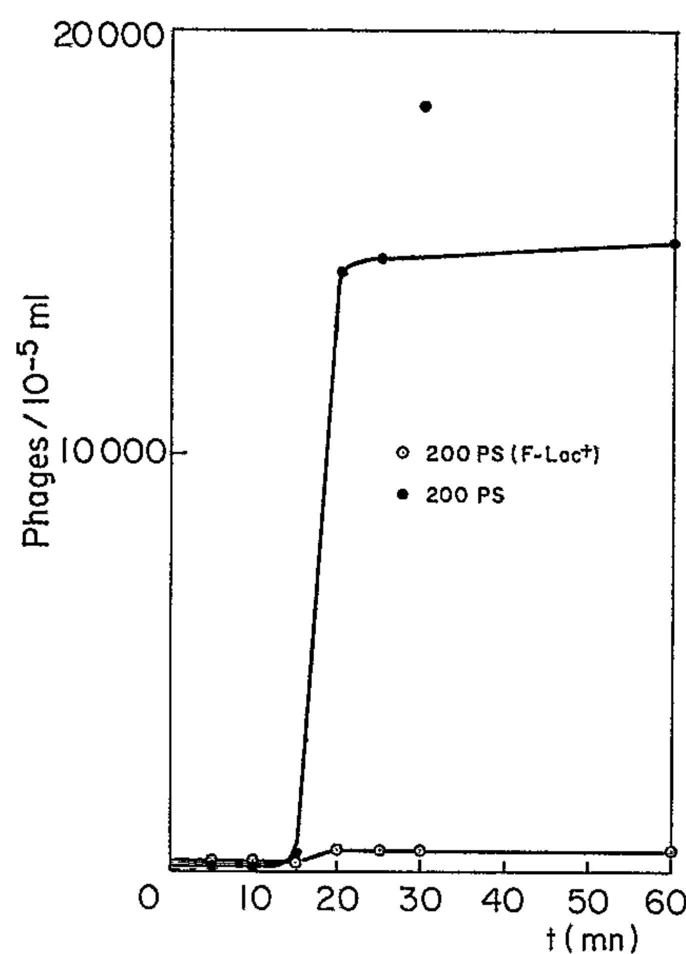


Fig. 3. — Des bactéries isogéniques F^- et *F-Lac*+ sont infectées à temps 0, à raison de 0,1 phage Φ II par bactérie. Après 5 mn d'absorption, les suspensions infectées sont diluées et aérées à 37°; un échantillon de chaque suspension est étalé, à divers temps, sur des bactéries indicatrices F^-.

Ordonnée : particules infectieuses/10^{-5} ml.

Abscisse : temps en minutes.

des deux types sexuels sont incapables de former des colonies après infection, mais on n'observe de lyse massive de la population infectée que chez les bactéries F^- (*fig.* 2). L'étude d'un cycle unique de multiplication dans les deux types bactériens montre qu'après une courte période de latence (15 à 20 mn), les bactéries femelles produisent des particules infectieuses avec un rendement moyen de 150 virions par bactérie infectée. Dans les mêmes conditions, les bactéries mâles ne produisent qu'une très faible quantité de particules infectieuses (au maximum deux virions par bactérie infectée), ce qui peut être dû aux ségrégants F^- spontanés produits dans la population (*fig.* 3).

Quelle que soit l'étape à laquelle la multiplication virale est bloquée, après l'adsorption, dans les bactéries mâles, sa spécificité fait du phage Φ II un instrument utile pour déceler la présence de l'épisome sexuel dans une souche.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) Ce travail a bénéficié de l'aide de la « National Science Foundation » des États-Unis d'Amérique, du Commissariat à l'Énergie atomique et de la Délégation générale à la Recherche scientique et technique.

(2) T. Loeb, *Science*, 131, 1960, p. 932-933.
(3) R. Dettori, G. A. Maccacaro et G. L. Piccinin, *Giorn. di Microbiologia*, 9, 1961, p. 141-150.
(4) A. Hakura, N. Otsuji et Y. Hirota, *J. Gen. Microb.*, 35, 1964, p. 69-73.
(5) T. Watanabe et M. Okada, *J. Bact.*, 87, 1964, p. 727-736.
(6) J. Monod et E. L. Wollman, *Ann. Inst. Pasteur*, 73, 1947, p. 937-956.
(7) F. Cuzin et F. Jacob, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2087.

(Laboratoire de Génétique cellulaire du Collège de France, Institut Pasteur, Paris.)

IMMUNOLOGIE. — *Examen des immunocytes en culture* in vitro : *individualisation fonctionnelle et identification morphologique.* Note (*) de MM. **Alain E. Bussard** et **Claude Hannoun**, transmise par M. Charles Gernez-Rieux.

La combinaison d'une technique de culture de tissus *in vitro* et d'une méthode d'individualisation des cellules productrices d'anticorps (immunocytes) provenant de ces tissus est décrite.
L'examen cytologique de ces immunocytes montre un étonnant polymorphisme. La méthode décrite permet d'accéder à de nombreux problèmes : cinétique de la réponse immunitaire et mécanismes biochimiques impliqués, filiation des immunocytes; elle se prête à l'isolement des phénomènes immunologiques au niveau cellulaire.

Le grand développement récent de nos connaissances en biochimie et génétique microbiennes est dû, pour une grande part, aux méthodes qui ont permis à la fois d'analyser le comportement individuel d'une bactérie et d'examiner rapidement un très grand nombre d'individus. De telles méthodes rendent possibles la découverte et l'étude de phénomènes à très faible fréquence (10^{-6} et au-dessous).

Dans le domaine de l'étude de la physiologie des cellules animales, et en particulier des cellules responsables de la synthèse des anticorps (immunocytes), on ne disposait pas jusqu'ici de tels moyens.

Les techniques d'étude des immunocytes isolés en microgouttes [(1), (2)] permettent bien de suivre la synthèse des anticorps par des cellules individuelles, mais elles sont beaucoup trop laborieuses pour qu'on puisse examiner un nombre élevé de cellules, ce qui est nécessaire pour l'étude des phénomènes à faible fréquence. Récemment [(3), (4), (5)] deux méthodes, faisant appel au même principe, ont été simultanément et indépendamment proposées : elles permettent d'identifier et de dénombrer les cellules productrices d'anticorps hémolytiques antihématies de Mouton dans une population de cellules spléniques ou ganglionnaires d'animaux immunisés avec des hématies (Lapin, Souris). De telles méthodes permettent de passer en revue un grand nombre de cellules (10^7) et de mettre en évidence l'activité individuelle des cellules productrices d'anticorps. La technique d'Ingraham et Bussard (5), par l'emploi d'une gomme de carboxy-méthyl-cellulose (C. M. C.) et grâce à la faible épaisseur de la préparation mise entre lame et lamelle (70 μ), se prête particulièrement bien à l'observation microscopique, même avec des grossissements assez forts (250 à 400 fois) (*pl.* I, *fig.* 3).

Il nous a paru intéressant d'appliquer cette méthode d'hémolyse locale dans la gomme (H. L. G.) à l'étude des cellules cultivées *in vitro*, provenant de tissus d'animaux immunisés. La méthode de culture de tissus que nous avons choisie est celle de Trowell-Jensen car elle se combine particulièrement bien à la technique de H. L. G. Les lapins immunisés contre les hématies de mouton (injection intra-plantaires) ont été sacri-

fiés 4 jours après une injection de rappel, les ganglions poplités prélevés et des fragments de 1 mm^3 environ disposés à la surface d'un papier filtre humide reposant sur un support constitué par une plate-forme en grille d'acier inoxydable suivant la technique de Trowell-Jensen [6] (*fig.* 1). Le support est lui-même posé sur une lamelle couvre-objet de 22 mm de côté et de 20 μ d'épaisseur placée au fond d'une boîte de Pétri. L'ensemble est immergé dans du milieu de Eagle [7] tamponné au tris et additionné de 10 % de sérum de veau, le liquide affleurant le papier filtre pour l'humecter par inhibition. La boîte de Pétri est alors placée

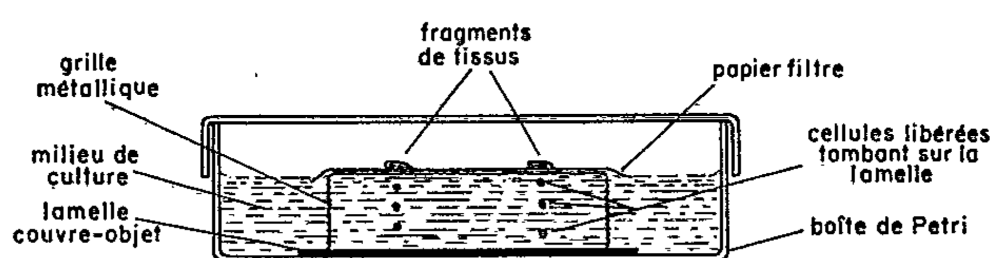


Fig. 1.

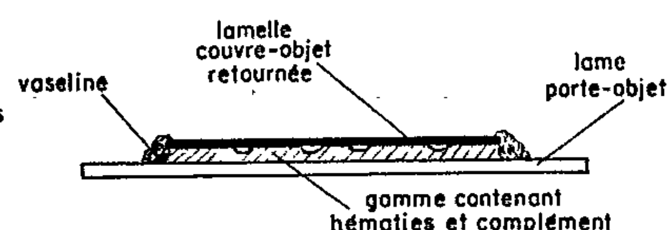


Fig. 2.

Fig. 1. — Coupe schématique du dispositif de culture.
Fig. 2. — Coupe schématique d'une préparation d'H. L. G.

dans une étuve humide à 37°C pour des temps variables. Au cours de la culture un certain nombre de cellules quittent les fragments, passent à travers les fibres du papier et tombent sur la lamelle couvre-objet, formant des foyers situés à l'aplomb des fragments (*pl.* I, *fig.* 4). Si l'on récolte les lamelles de temps en temps et qu'on fixe puis colore (au May-Grunwald-Giemsa par exemple) les cellules déposées, on trouve, surtout au début de la culture (de 1 à 3 jours après la mise en place des fragments), des lymphocytes, dont certains commencent à s'attacher au verre (*pl.* I, *fig.* 5). Si l'on poursuit la culture, les cellules observées sur les lamelles sont différentes. On trouve d'abord de nombreux lymphocytes en voie de nécrose qui n'ont vraisemblablement pas survécu aux conditions de culture. On peut aussi observer de nombreux autres types cellulaires parmi lesquels figurent de grandes cellules à noyau plus clair que celui des lymphocytes et à protoplasme plus étalé, mais dont la filiation à partir de cellules de type lymphocytaire est suggérée par la présence de toutes les formes intermédiaires.

On recherche ensuite la synthèse d'anticorps hémolytiques par les cellules recueillies. Après transfert des plates-formes dans une autre boîte de Pétri, les lamelles sont lavées plusieurs fois dans un milieu de culture, essorées puis retournées (face portant les cellules vers le bas) sur une goutte de 0,022 cm^3 de gomme de C. M. C. (*fig.* 2), contenant 10^7 hématies de Mouton par millilitre et 10 % de sérum de Cobaye frais (pour fournir le complément). La lamelle est délicatement pressée sur la gomme de façon à l'étaler sur une surface circulaire (inscrite dans un carré de 22 mm de la lamelle). Les bords de la lamelle sont alors lutés à la vaseline et la préparation est mise à l'étuve à 37°C pour 18 h. Le

nombre de plages d'hémolyse par préparation est alors compté au microscope. Toute vraie plage d'hémolyse est attribuée à la production d'anticorps par au moins une cellule active [pour la validité de cette interprétation, *voir* (⁵)].

Il est possible, après cette identification, de repérer exactement, sur la lamelle, la position des cellules responsables des plages de lyse (par marquage sur le verre avec une encre indélébile). Ceci étant fait, on peut éliminer la gomme de C. M. C. en séparant les lamelles de leur lame support et en les rinçant 30 mn dans plusieurs volumes (10 ml) de milieu de culture frais (le C. M. C. étant entièrement hydrosoluble). Les cellules sont alors fixées et colorées (au May-Grunwald-Giemsa) et l'on peut, grâce au repérage indiqué plus haut, retrouver et observer au microscope les cellules qui ont élaboré des anticorps hémolytiques au cours de leur séjour dans la gomme.

Les prélèvements des cellules peuvent se faire suivant principalement deux types de rythme : soit en adoptant de longues durées de séjour des lamelles sous les grilles depuis le début de la mise en culture (de 0 à 15 jours), soit en mettant une lamelle neuve au bout d'un temps long (2 semaines) et en la récoltant par exemple 24 h après son installation (collecte entre le 14ᵉ et le 15ᵉ jour). Cette seconde modalité permet d'analyser pendant un temps court et défini la population cellulaire qui s'est détachée des fragments; il semble que, de toutes façons, il s'écoule un certain temps de latence, au début de la mise en culture, avant que n'apparaissent des immunocytes susceptibles de s'attacher aux lamelles.

En ce qui concerne le type des cellules productrices d'anticorps, nous avons été frappés par le polymorphisme de celles-ci. C'est ainsi que, parmi les cellules identifiées avec certitude comme immunocytes (cellules isolées au centre d'une plage d'hémolyse), nous avons pu observer par exemple des cellules ovalaires à noyau clair excentré renfermant 1 ou 2 nucléoles et à protoplasme étendu (*pl.* II, *fig.* 6), mais aussi des cellules encore plus grandes, à protoplasme étalé et à contour polygonal, contenant parfois, dans une vacuole, des débris de globules rouges en voie de digestion (*pl.* II, *fig.* 7 et 8). La surprenante variété de ces aspects ainsi que la discussion de leur signification seront présentées par ailleurs.

On peut penser que les types cytologiques mis en évidence dans ces conditions expérimentales ne sont pas nécessairement identiques à ceux qui, normalement, dans les tissus compétents, interviennent dans la synthèse des anticorps. Il n'en reste pas moins démontré que les cellules

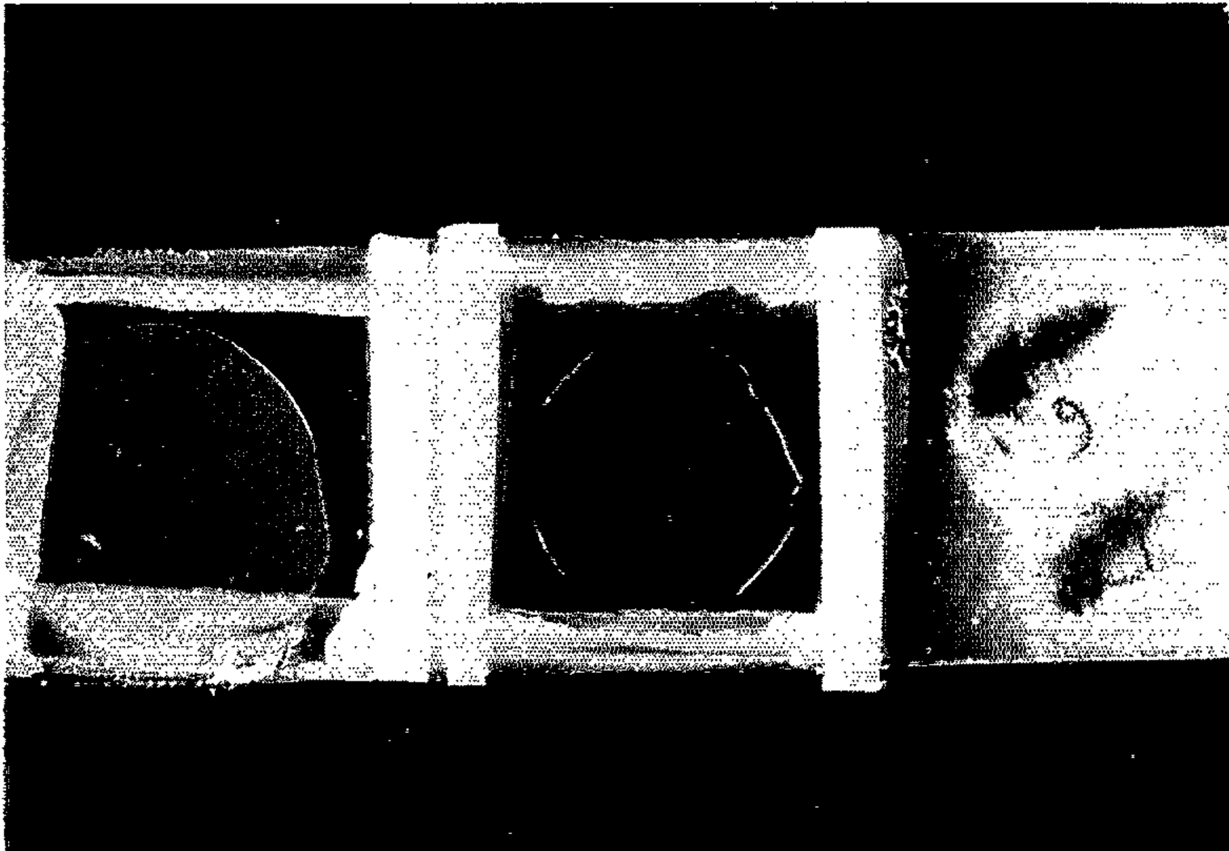
EXPLICATION DES PLANCHES.

Planche I (*fig.* 3, 4 et 5).

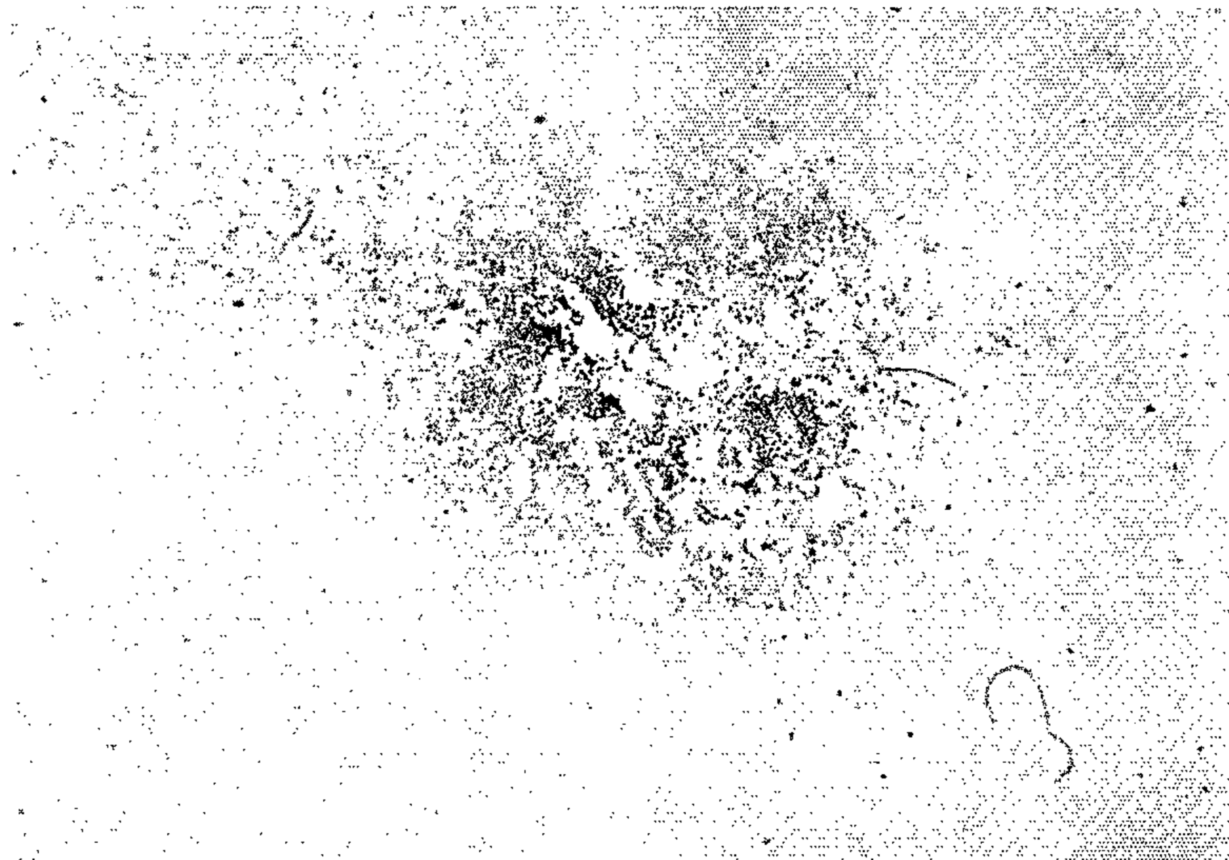
Fig. 3. — Vue d'ensemble d'une préparation comportant deux lamelles.

Fig. 4. — Colonie de cellules fixées sur le verre au-dessous d'un fragment (G × 15).

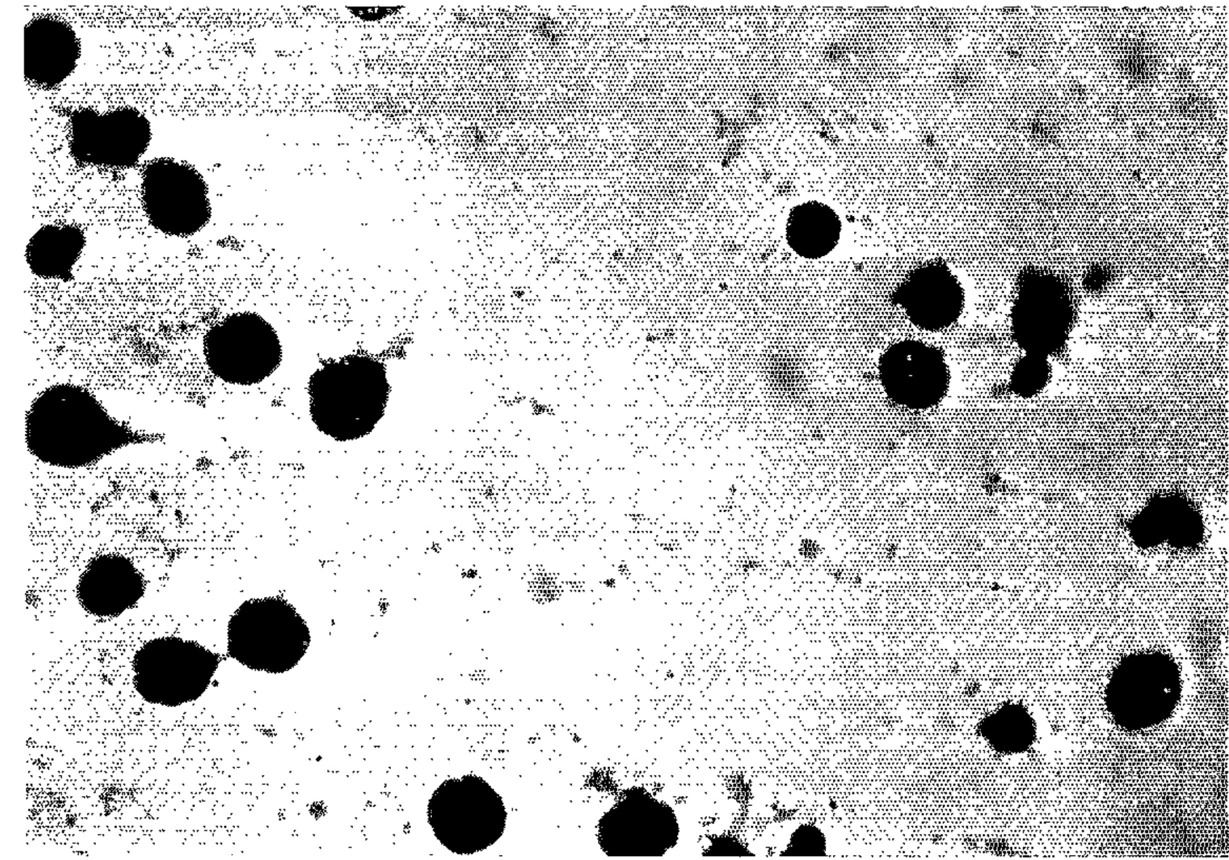
Fig. 5. — Cellules fixées au verre, 1ᵉʳ jour de la culture (G × 610).



3

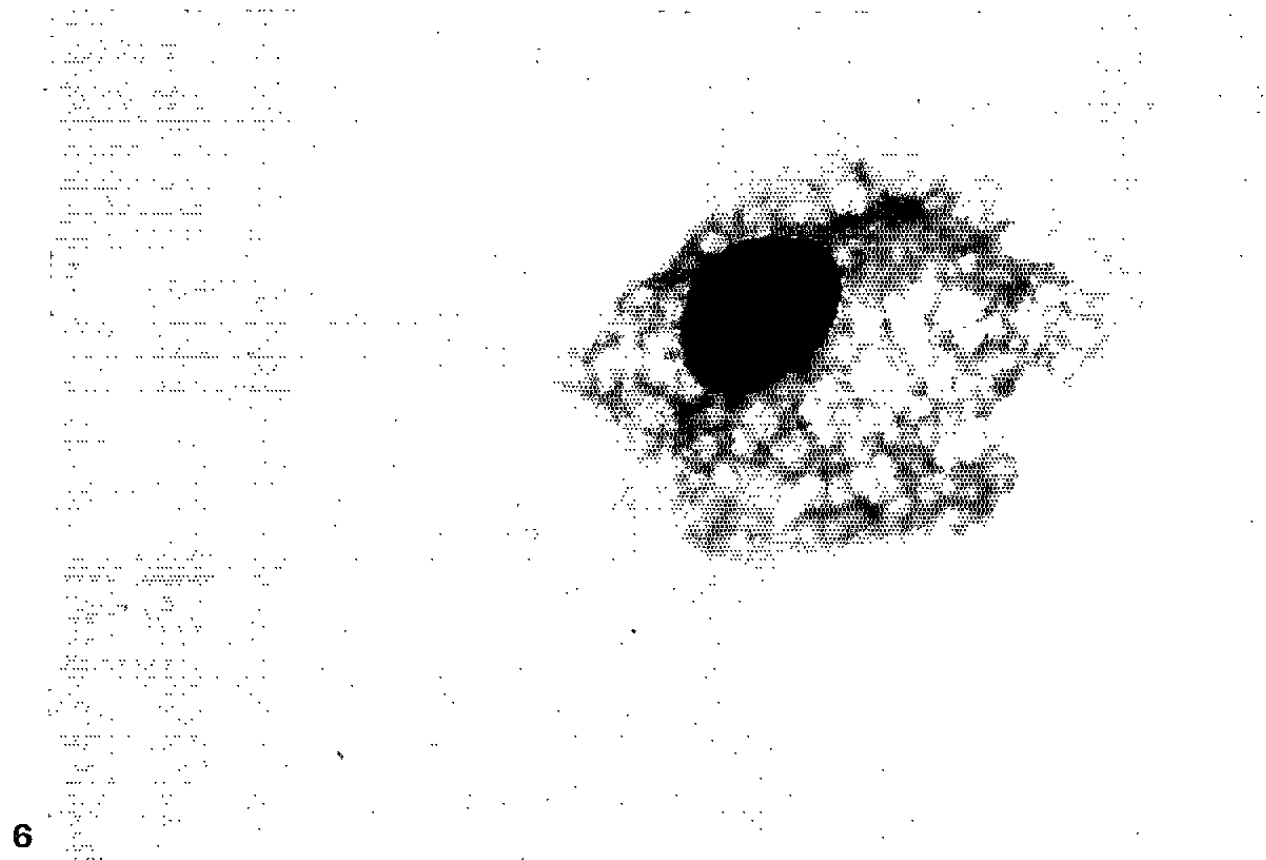


4

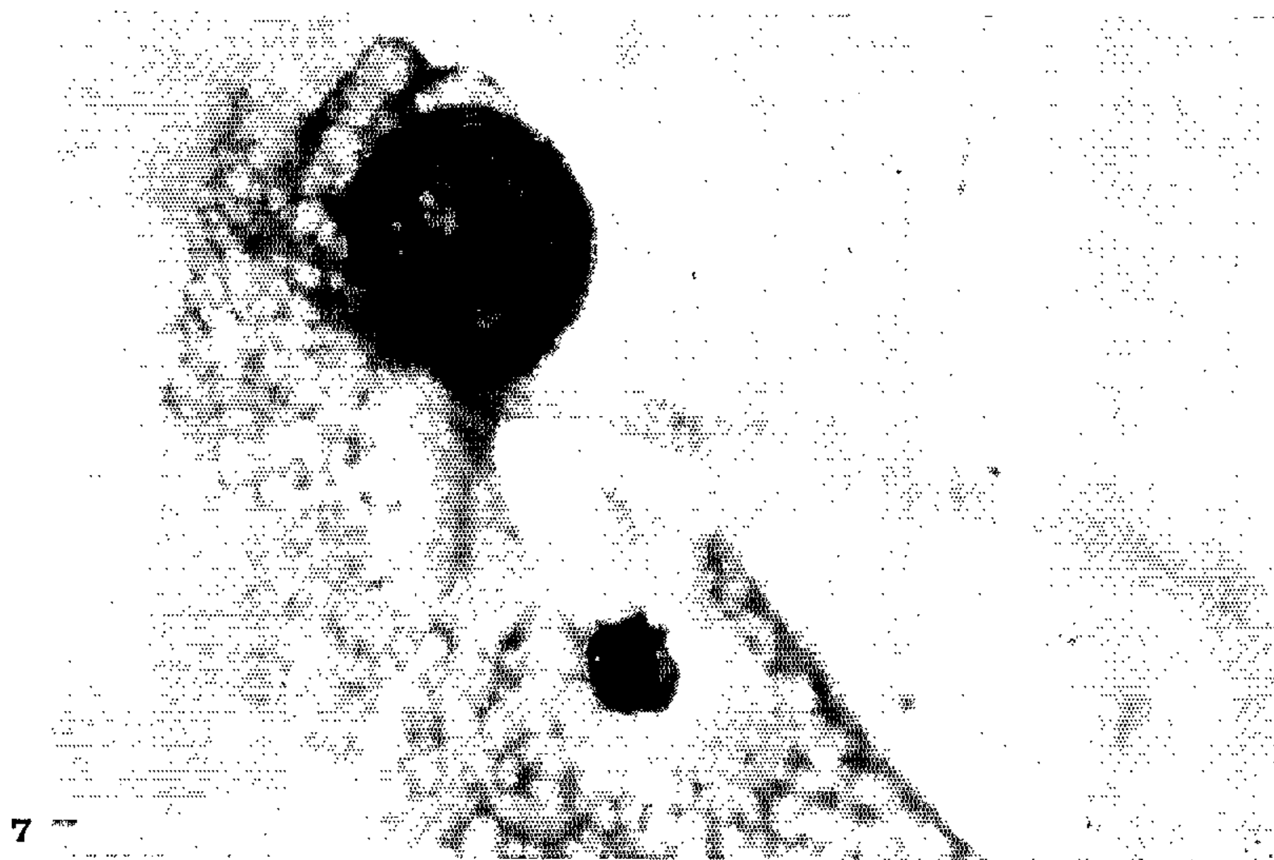


5

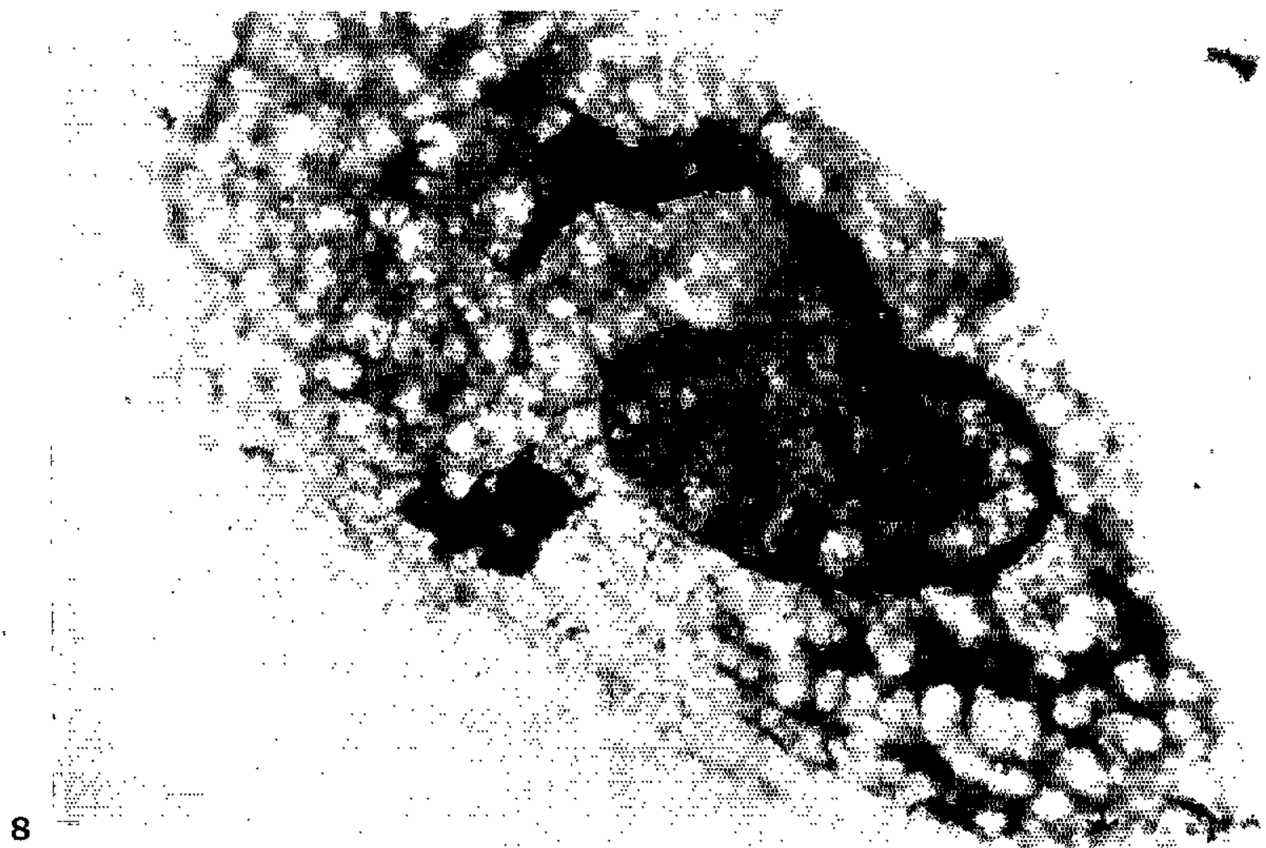
Planche II.



6



7



8

Planche II (*fig.* 6, 7 et 8).

Fig. 6, 7 et 8. — Immunocytes isolés, coloration après identification par H. L. G. (G × 610).

capables de produire des anticorps peuvent dans certains cas prendre ces aspects morphologiques.

L'activité relative des populations de cellules fixées sur le verre (nombre de cellules produisant des plages pour 10^6 cellules) est difficile à mesurer avec autant de validité que dans le cas des suspensions de cellules libres. Cependant des calculs approchés donnent des valeurs minimales très supérieures à celles des activités initiales des suspensions cellulaires provenant des ganglions mis en culture. C'est ainsi que, dans une expérience, des fragments de ganglions mis en culture donnaient — entre le 4e et le 5e jour de culture — une population fixée sur le verre ayant une activité de 500 à 5000 cellules actives par million de cellules fixées alors que la population de cellules libres, prélevée au début de la culture, avait une activité de 800 cellules actives par million. Nous pensons que cette activité relativement élevée s'explique par le fait que la méthode de culture utilisée sélectionne naturellement les cellules qui, stimulées par l'antigène, se divisent et dont finalement la descendance produira des anticorps.

En ce qui concerne la cinétique de la réponse immunitaire en culture, la méthode décrite ici doit permettre d'apporter des éléments précieux; il est en tout cas bon de noter que nous avons pu constater l'apparition de nouveaux immunocytes trois semaines après le début d'une culture de tissu réticulo-endothélial en réponse secondaire.

Les perspectives ouvertes par cette nouvelle méthode nous paraissent nombreuses et stimulantes. Dans le domaine de la morphologie fine on doit pouvoir examiner en microscopie électronique les différents types d'immunocytes. La combinaison de l'autoradiographie avec la cytologie classique doit permettre d'aborder les problèmes métaboliques. Enfin, le choix des conditions de milieu au cours de la période de culture de tissus (addition possible de pro ou d'antimitotiques, d'antigènes, etc. dans le milieu de culture) doit permettre d'aborder avec fruit l'examen au niveau cellulaire des différentes phases de la réponse immunitaire.

(*) Séance du 31 mai 1965.

(1) G. Attardi, M. Cohn, K. Horibata et E. Lennox, *J. Immunol.*, 92, 1964, p. 335.
(2) G. J. V. Nossal, *Brit. J. Exp. Pathol.*, 39, 1958, p. 544.
(3) N. K. Jerne et A. A. Nordin, *Science*, 140, 1963, p. 405.
(4) J. Ingraham, *Compte rendus*, 256, 1963, p. 5005.
(5) J. Ingraham et A. Bussard, *J. Exp. Med.*, 119, 1964, p. 667.
(6) F. C. Jensen, R. B. L. Gwatkin et J. D. Biggers, *Exp. Cell. Res.*, 34, 1964, p. 440.
(7) H. Eagle., *Science*, 122, 1955, p. 501.

(*Services d'Immunologie cellulaire et des Arbovirus, Institut Pasteur, Paris,* 15e.)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 21 JUIN 1965.

PRÉSIDENCE DE M. JACQUES TRÉFOUËL.

CORRESPONDANCE.

M. le **Ministre de l'Industrie** soumet à l'Académie le projet d'un décret modifiant celui du 3 mai 1961 concernant le contrôle des *saccharimètres* destinés à la réception des betteraves livrées aux sucreries et distilleries.

(Renvoi à la Commission des poids et Mesures).

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Maurice Fréchet** offre en hommage à l'Académie, *La vie et l'œuvre d'Émile Borel*, par lui-même. Il s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de déposer sur le bureau de l'Académie la biographie d'Émile Borel, publiée cette année dans la collection de monographies de *L'enseignement mathématique* à Genève.

Plusieurs excellentes mais plus brèves Notices sur Borel ont été présentées, d'abord par des Membres de notre Académie : MM. Montel, Maurain, L. de Broglie dans l'ordre chronologique, puis une notice plus longue, par un mathématicien anglais, M. Collingwood, qui a suivi comme étudiant les leçons de Borel.

Notre biographie, sensiblement plus étendue (elle comporte une centaine de pages) comporte trois chapitres, gradués pour atteindre le plus grand public possible.

Dans le premier chapitre, nous avons rappelé la jeunesse, le caractère, l'œuvre politique et sociale de Borel. Nous y avons profité d'une précieuse contribution, celle de Mme Émile Borel qui nous a fourni des renseignements et appréciations qu'elle seule était capable de donner.

Au deuxième chapitre, nous avons étudié le côté philosophique de l'œuvre de Borel. (Ce chapitre avait d'ailleurs paru auparavant dans la *Revue Philosophique*). Pour ne pas fatiguer la majorité des lecteurs, c'est seulement dans le troisième chapitre que nous avons étudié l'œuvre proprement scientifique d'Émile Borel où celui-ci ne s'est pas borné à exposer des démonstrations difficiles, mais où il s'est montré un novateur exceptionnel dans de nombreux domaines.

J'ajouterai que, d'accord avec Mme Émile Borel, nous avons décidé de rassembler (en un petit livre : *Émile Borel, philosophe et homme d'action*) la plupart des articles de vulgarisation publiés par Émile Borel dans de nombreux périodiques français et étrangers. Ce petit Ouvrage est en impression chez Gauthier-Villars.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Wilhelm Conrad Röntgen et l'ère des rayons X*, par Jacques Nicolle.

2° *Étude du schéma fluide parfait et des équations de mouvement dans les théories pentadimensionnelles de Jordan-Thiry et de Kaluza-Klein*, par Aline Surin.

3° Commissariat à l'énergie atomique. Rapport C. E. A. n° R 2767 : *Sur l'Uranium de Zone Flottante*, par Georges Clottes.

4° Indian Lac Research Institute : *Chemistry of Lac*, par P. K. Bose, Y. Sankaranarayanan et S. C. Sen Gupta.

5° Poznanskie Towareystwo Przyjaciol Nauk : *Z Badań wytrzymałosci połaczeń kołkowo-klejowych*, par Waclaw Kontek.

6° Id. *Relaksacja naprezeń w drewnie i w niektórych tworzywach drzewnych*, par Maciej Ławniczak.

7° Id. *Badania Rozciagajacych naprezeń desorpcyjnych jako skutku zahamowania liniowego kurczenia sie drewna w poprzek włokien*, par Maciej Ławniczak.

7° Ministerio de Educacion y Justicia. Direccion Nacional de Sanidad Escolar. Instituto Experimental del Mogolico : *Mogolismo.*

ÉLECTIONS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

Par la majorité des suffrages M. **Marston Morse** est élu Associé Étranger en remplacement de M. *Alfred Blalock* décédé.

DÉSIGNATIONS.

M. **François Grandjean** est désigné pour représenter l'Académie à la célébration du 150e anniversaire de la fondation de la **Société Helvétique des Sciences Naturelles** qui aura lieu lors de son Assemblée Générale à Genève du 24 au 26 septembre 1965.

M. **Paul Montel** est désigné à nouveau pour représenter l'Académie au Comité de Direction de la **Caisse Nationale des Lettres** pour une durée de quatre ans.

A 16 h 03 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 13 m.

L. B.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

TOPOLOGIE. — *Mesures et familles topologiquement monotones.*

Note (*) de M. **Antoine Appert**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Le premier théorème énonce une relation, nouvelle croyons-nous, entre une notion de convergence d'une suite infinie de mesures, notion issue des idées de C. de la Vallée-Poussin et O. Frostman, et une généralisation des familles strictement monotones d'ensembles fermés de C. Kuratowski, généralisation à laquelle nous donnons le nom de familles topologiquement monotones.

Le deuxième théorème généralise un théorème de compacité, appelé théorème du choix par O. Frostman, de l'ensemble de ces mesures en l'étendant aux mesures dites fortes non négatives et non nécessairement bornées dans un espace distanciable séparable et localement compact.

Soit P un espace distanciable [1]. Nous appelons *mesure* dans P toute fonction $\mu(E)$ d'ensemble réelle non négative, pouvant éventuellement prendre la valeur $+\infty$, définie pour tous les boréliens de P, complètement additive (c'est-à-dire additive au sens dénombrable) sur l'ensemble des boréliens de P, s'annulant pour l'ensemble vide, et de plus prolongée [2] à l'ensemble de tous les ensembles $E\subset P$ de façon qu'on ait, pour tout ensemble $E\subset P$:

$$(1)\qquad \mu(E)=\inf_{E\subset G \text{ borélien de } P}\mu(G).$$

Nous appelons *mesure forte* dans P toute mesure $\mu(E)$ dans P telle que, pour tout ensemble $E\subset P$, on ait

$$(2)\qquad \mu(E)=\inf_{E\subset G \text{ ouvert de } P}\mu(G).$$

En remplaçant dans notre définition d'une mesure l'égalité (1) par (2), on obtient une définition d'une mesure forte équivalente à la précédente.

Nous prenons le mot « compact » au sens de M. Fréchet [3]. P est dit *localement compact* si chaque point de P est intérieur à un ensemble compact $\subset P$. L'espace P est dit *séparable* s'il existe un ensemble dénombrable $D\subset P$ tel que $\overline{D}=P$.

Nous disons qu'un sous-ensemble E de P est *topologiquement inclus dans* un sous-ensemble F de P, et nous écrivons $E\underset{t}{\subset}F$, si la fermeture $\overline{E}$ de E est $\subset$ l'intérieur $F^{\mathfrak{I}}$ de F.

Nous disons qu'une famille-indexée $(E_\xi)_{\xi\in I}$ d'ensembles $E_\xi\subset P$ est *topologiquement monotone* [4] si, pour tous ξ', $\xi''\in I$ tels que $\xi''\neq\xi'$, l'un au moins des ensembles $E_{\xi'}$ ou $E_{\xi''}$ est $\underset{t}{\subset}$ l'autre. Alors la famille-indexée $(P-E_\xi)_{\xi\in I}$ est aussi topologiquement monotone.

Nous disons qu'une propriété est vraie pour *à peu près tout* élément d'un ensemble I si cette propriété est vraie pour tout élément de I à l'exception au plus d'un ensemble dénombrable d'éléments de I.

Nous adoptons la définition suivante :

Δ. Une suite infinie $(\mu_n)_{n=1,2,\ldots}$ de mesures fortes dans un espace distanciable localement compact P est dite *converger vers une mesure forte* μ dans P si, pour tout ensemble compact $E \subset P$, on a

$$(3) \qquad \mu(E^0) \leqq \liminf_{n\to\infty} \mu_n(E) \leqq \limsup_{n\to\infty} \mu_n(E) \leqq \mu(\overline{E}).$$

THÉORÈME 1. — *La définition Δ équivaut à la définition suivante :*

Δ_1. Une suite infinie $(\mu_n)_{n=1,2,\ldots}$ de mesures fortes dans un espace distanciable localement compact P est dite *converger vers une mesure forte* μ dans P si, pour toute famille-indexée topologiquement monotone $(E_\xi)_{\xi\in I}$ d'ensembles E_ξ compacts $\subset P$, on a pour à peu près tout élément $\xi \in I$:

$$(4) \qquad \lim_{n\to\infty} \mu_n(E_\xi) = \mu(E_\xi).$$

THÉORÈME 2 [*dit du choix* ([5])]. — *Toute suite infinie de mesures fortes dans un espace distanciable séparable et localement compact* P *contient une sous-suite infinie convergeant vers une mesure forte dans* P.

Comme exemple de famille-indexée topologiquement monotone, nous citerons, pour tout ensemble $E \subset$ un espace distancié P (c'est-à-dire espace distanciable P où une distance ([6]) compatible avec la topologie de P a été définie), toute famille-indexée $(E_R)_{R\in I}$, avec $I =$ un ensemble de réels > 0, $b_{E,R} \subset E_R \subset b^*_{E,R}$ pour chaque $R \in I$, $b_{E,R}$ (resp. $b^*_{E,R}$) = ensemble des points $y \in P$ dont la distance à E est $< R$ (resp. $\leqq R$).

(*) Séance du 14 juin 1965.

([1]) Espace ($\mathcal{D}$) de M. Fréchet (*Les espaces abstraits...*, Gauthier-Villars, Paris, 1928, p. 61-62), espace topologique métrisable au sens de N. Bourbaki (*Topologie générale*, Hermann, Paris, 1964, fasc. XVI, p. 19).

([2]) Un tel prolongement existe toujours et est unique. L'usage le plus fréquent serait d'appeler un tel prolongement mesure extérieure. A cause de l'importance que nous attachons à cette notion nous croyons devoir préconiser de l'appeler mesure sans épithète.

([3]) *Loc. cit.*, p. 69. Autrement dit, dans un espace distanciable, nous appelons *ensemble compact* tout ensemble relativement compact au sens de N. Bourbaki (*loc. cit.*, p. 45), c'est-à-dire toute partie d'un ensemble compact au sens de N. Bourbaki (*ibid.*).

([4]) Les « familles strictement monotones d'ensembles fermés » introduites par C. Kuratowski (*Topologie* I, Wroclaw, Warszawa, 1948, p. 155-161) coïncident avec les familles-indexées topologiquement monotones d'ensembles fermés tous différents.

([5]) C. de la Vallée-Poussin (*Ann. Inst. H. Poincaré*, 2, 1932, Note I, p. 223) avait démontré ce théorème 2 dans le cas particulier de mesures fortes bornées dans leur ensemble et définies dans un domaine borné de l'espace euclidien, et de plus en entendant la « convergence vers » au sens de la définition Δ^* suivante qui est une conséquence particulière de Δ :

Δ^* s'énonce comme Δ en y remplaçant (3) par

$$(3)^* \qquad [\mu(\text{frontière de } E) = 0] \Rightarrow \left[\lim_{n\to\infty} \mu_n(E) = \mu(E)\right].$$

O. Frostman (*Thèse*, Lund, 1935, p. 9) a donné à ce théorème le nom de « théorème du choix ».

Une généralisation du « théorème du choix » aux mesures fortes bornées dans leur ensemble et définies dans un espace distancié compact est due à N. Kryloff et N. Bogoliouboff (*Ann. Math.*, 38, n° 1, 1937, p. 79). Dans notre théorème 2 nos mesures fortes peuvent même éventuellement être *non bornées* et donc prendre éventuellement la valeur $+\infty$.

Le « théorème du choix » a été également établi par A. Szybiak (*Ann. Polon. Math.*, 10, 1961, p. 279-291) dans les espaces de Hausdorff quelconques, mais avec les restrictions qu'il s'agit de mesures dont les supports sont $\subset$ un même ensemble parfaitement compact en soi (ensemble compact au sens de N. Bourbaki, *loc. cit.*, p. 45-46) et qui sont bornées dans leur ensemble, *toutes restrictions dont nous nous sommes affranchi.*

(6) Le mot « distance » est pris au sens de M. Fréchet (*Loc. cit.*, p. 61-62, c'est-à-dire de N. Bourbaki (*Loc. cit.*, p. 17). On peut ici généraliser cette « distance » en l'autorisant à prendre la valeur $+\infty$.

(6, *rue Rabelais, Angers, Maine-et-Loire.*)

TOPOLOGIE. — *Idéaux mous d'un anneau commutatif. Applications aux anneaux de fonctions.* Note (*) de M. **Rudolphe Brouche**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Un idéal maximal d'un anneau commutatif est mou s'il est séparé de tout autre idéal maximal dans le spectre maximal. On énonce quelques propriétés topologiques des ensembles d'idéaux mous. Application aux variétés différentiables : Tout idéal de l'anneau des fonctions différentiables de classe C^k dont le corps résiduel est R est un point de la variété.

1. Dans cette Note A désigne un anneau commutatif avec 1 sans radical de Jacobson, $\mathfrak{M}$ est l'ensemble des idéaux maximaux de A muni de la topologie de Stone-Zariski [(1), (2)].

Pour tout $x \in \mathfrak{M}$ on note $\delta_x : A \to A/x$, et $j_x : A \to A_x$ [localisation par rapport à x (1)].

Pour tout $f \in A$, on note

$$F(f) = \{x \in \mathfrak{M} \mid \delta_x(f) = 0\}, \qquad D(f) = \{x \in \mathfrak{M} \mid \delta_x(f) \neq 0\}.$$

Soit X une partie de $\mathfrak{M}$, on note

$$F_X(f) = F(f) \cap X, \qquad D_X(f) = D(f) \cap X.$$

Nous dirons que X est *très dense* dans $\mathfrak{M}$ si tout élément $f \in A$ n'appartenant à aucun élément de X est inversible. On montre aisément qu'une partie très dense est partout dense.

2. Lemme. — *Soient x et y deux idéaux maximaux* A, *les propositions suivantes sont équivalentes :*

a. Ker $j_x \not\subset y$;

b. Ker $j_y \not\subset x$;

c. x et y sont séparés dans $\mathfrak{M}$.

3. Proposition 1. — *Soit x un idéal maximal de* A, *les propositions suivantes sont équivalentes :*

a. j_x est une surjection;

b. $\forall y \in \mathfrak{M}$, x et y sont séparés dans $\mathfrak{M}$;

c. $\forall$, F, *fermé dans $\mathfrak{M}$ ne contenant pas x, x et* F *sont séparés dans $\mathfrak{M}$.*

L'équivalence de a et b est une conséquence du lemme; il est clair que $c \Rightarrow b$; pour montrer que $b \Rightarrow c$ on utilise le fait que F est quasi compact.

On pose alors :

Définition. — *Un idéal maximal x est dit* mou, *s'il satisfait aux conditions a, b, c, de la proposition 1; un sous-ensemble* X *de $\mathfrak{M}$ est dit* mou *si tout élément de* X *est un idéal mou.*

On démontre alors :

Proposition 2. — *Soit* X *un sous-ensemble mou,* X *est un espace régulier. Pour que* X *soit compact il faut et il suffit qu'il soit fermé dans $\mathfrak{M}$.*

Proposition 3. — *Soit* X *un sous-ensemble mou, pour qu'une partie* Y *de* X *soit relativement compacte dans* X, *il faut et il suffit que* $\overline{Y}$ (*adhérence de* Y *dans* $\mathfrak{M}$) *soit contenu dans* X.

Proposition 4. — *Soit* X *un sous-ensemble mou de* $\mathfrak{M}$, *partout dense, et* Y *un ouvert de* $\mathfrak{M}$, *pour que* Y *soit une partie relativement compacte de* X, *il faut et il suffit que* $Y \cap X$ *soit une partie relativement compacte de* X.

On peut alors démontrer :

Théorème 1. — *Soient* X *un sous-ensemble mou de* $\mathfrak{M}$, *partout dense,* $\mathcal{D}(X)$ *l'ensemble des éléments* f *de* A *tels que* $D_X(f)$ *soit relativement compact dans* X, *alors*

(i) $\mathcal{D}(X)$ *est un idéal de* A *contenu dans* $\bigcap_{\xi \notin X} \xi$.

(ii) *Pour que* X *soit un espace localement compact, il faut et il suffit que* X *soit ouvert dans* $\mathfrak{M}$.

4. On suppose que A est une algèbre sur un corps commutatif K, nous dirons qu'un idéal maximal est *géométrique* si son corps résiduel est K; nous noterons $\chi(A)$ l'ensemble des idéaux géométriques de A. On définit la *représentation de Gelfand* ([3]) $\gamma : A \to K^{\chi(A)}$, nous dirons que A est une *algèbre géométrique* sur K si γ est injective (ceci implique que A est sans radical) et si $\chi(A)$ est très dense.

Soit X un ensemble et soit A une sous-algèbre de K^X contenant K et séparant les points de X, alors A est sans radical de Jacobson et X s'identifie à une partie de $\chi(A)$. Nous dirons que A est *ajustée* sur X si X est très dense (ceci implique que A est géométrique), nous dirons que A est *bien ajustée* sur X si elle est ajustée et si $X = \chi(A)$.

Soit X un espace topologique et soit A une sous-algèbre de K^X contenant K et séparant les points de X, nous dirons que A est une algèbre *régulière* de fonctions ([3]) si la topologie de X est identique à la topologie de Stone-Zariski.

On rappelle :

Proposition 5. — *Soient* X *un espace complètement régulier,* $\mathcal{C}(X)$ *l'algèbre des fonctions continues réelles sur* X, $\mathcal{C}(X)$ *est une algèbre régulière de fonctions, ajustée sur* X, *et tout point de* X *est un idéal mou.*

On démontre alors :

Proposition 6. — *Les notations étant celles de la proposition* 5. *Soit* A *une sous-algèbre régulière de* $\mathcal{C}(X)$, *alors pour tout* $x \in X$, *l'application canonique de* A_x *dans* $(\mathcal{C}(X))_x$ *est injective.*

Proposition 7. — *Les notations étant celles de la proposition* 5, *soit* A *une sous-algèbre de* $\mathcal{C}(X)$, *ajustée sur* X *et satisfaisant à la proposition suivante :*

S : *Pour tout point* $x \in X$ *et tout fermé* F *de* X *ne contenant pas* x, *il existe une fonction* $f \in A$, *à valeurs dans* [0, 1], *nulle sur* F, *et égale à* 1 *dans un voisinage de* x.

alors A *est régulière et tout point de* X *est un idéal mou de* A.

On suppose de plus que X *est localement compact et qu'il existe une fonction* $f \in$ A *qui soit propre* ([4]) *et bornée inférieurement, alors* A *est bien ajustée sur* X.

5. Soit X une variété différentiable de classe $C^h (h = 1, \ldots, \infty)$, de dimension finie, séparée et paracompacte, et soit $\mathcal{C}^h(X)$ l'algèbre des fonctions différentiables de classe C^h, alors $\mathcal{C}^h(X)$ satisfait à la propriété S([5]), par conséquent est régulière, tout point de X est un idéal mou, et le théorème de Whitney ([5]) assure l'existence d'une fonction propre et bornée inférieurement dans $\mathcal{C}^h(X)$; on peut alors énoncer :

Théorème 2. — *Soit* $\mathcal{V}^h$ *la catégorie des variétés différentiables de classe* $C^h (h = 1, \ldots, \infty)$, *de dimension finie, séparées et paracompactes* $\mathfrak{A}$ *la catégorie des* R-*algèbres associatives, commutatives avec* 1, $\mathcal{C}^h : \mathcal{V}^h \to \mathfrak{A}$ *le foncteur contravariant qui associe à toute variété, l'algèbre des fonctions de classe* C^h, *alors :*

(i) *Pour toute variété* X, *l'algèbre* $\mathcal{C}^h(X)$ *est bien ajustée sur* X.

(ii) *Le foncteur* $\mathcal{C}^h$ *est pleinement fidèle.*

(*) Séance du 14 juin 1965.

([1]) N. Bourbaki, *Algèbre commutative*, ch. I, Hermann, 1963.

([2]) L. Gillman et M. Jerison, *Rings of continuous functions*, Van Nostrand, 1960.

([3]) L. M. Loomis, *An Introduction to Abstract Harmonic Analysis*, Van Nostrand, 1953.

([4]) N. Bourbaki, *Topologie générale*, ch. I, Hermann, 1961.

([5]) De Rham, *Variétés différentiables*, Hermann, 1955.

(*Institut Henri Poincaré,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris* 5e.)

TOPOLOGIE. — *Complexes quasi-acycliques directs de fibrés banachiques.* Note (*) de M. Luc Illusie, transmise par M. Henri Cartan.

Étude des complexes bornés de fibrés banachiques qui sont localement somme directe d'un complexe de fibrés de dimension finie et de complexes acycliques du type $(\ldots \to 0 \to 0 \to E^i \to E^{i+1} \to 0 \to 0 \to \ldots)$. Application à la définition de l'indice analytique d'un complexe elliptique d'opérateurs différentiels le long d'un fibré différentiable propre de base compacte.

1. Définitions. — 1.1. Soit S un espace topologique [resp. une variété de classe C^∞, un espace analytique banachique [1]]. Un fibré vectoriel E au-dessus de S (ou de base S) est un espace vectoriel dans la catégorie des espaces topologiques (resp. variétés de classe C^∞, espaces analytiques banachiques) au-dessus de S; un morphisme de fibrés vectoriels de base S est un S-morphisme des espaces topologiques (resp. variétés ...) sous-jacents compatible avec les structures d'espaces vectoriels. On dit qu'un fibré vectoriel E de base S est un fibré banachique faible (resp. C^∞, analytique) si E est S-localement isomorphe au produit de S par un espace de Banach. On note B (S) la catégorie des fibrés banachiques faibles (resp. C^∞, analytiques) de base S.

Si S est une variété de classe C^∞ (resp. un espace analytique banachique), une flèche de B(S) du type $S\times F \to S\times F'$ (où F et F' sont des espaces de Banach) est donnée par un morphisme de classe C^∞ (resp. analytique) de S dans l'espace de Banach L (F, F'). Si S est un espace topologique, une flèche de B(S) du type $S\times F \to S\times F'$ est donnée par une application de S dans L (F, F'), de norme localement bornée et continue pour la topologie simple et forte sur L (F, F'). La notion de fibré banachique faible au-dessus d'un espace topologique S coïncide avec celle de champ continu localement trivial d'espaces de Banach sur S [2].

1.2. Un complexe $E^\bullet$ d'objets de B(S) est la donnée d'une suite d'objets E^i de B(S) ($i \in \mathbf{Z}$) et de morphismes $d^i : E^i \to E^{i+1}$ tels que $d^{i+1}\circ d^i = 0$. Un complexe $E^\bullet$ est dit *fini* si tous les E^i sont de dimension finie (un fibré est dit de dimension finie si ses fibres le sont), *élémentaire* s'il existe un indice i tel que $E^k = 0$ pour $k \notin \{i, i+1\}$, d^i étant un isomorphisme, *borné* si $E^i = 0$ pour $|i|$ assez grand.

2. Complexes quasi-acycliques directs de fibrés banachiques. Étude locale. — 2.1. Soit donnée une suite bornée $E = (E^i)_{i\in\mathbf{Z}}$ d'espaces de Banach (i. e. telle que $E^i = 0$, sauf pour un nombre fini d'indices). L'ensemble C(E) des complexes (E^i, d^i) est muni naturellement d'une structure d'espace analytique banachique. Le morphisme canonique $C(E) \to \prod_{i\in\mathbf{Z}} L(E^i, E^{i+1})$ définit un complexe de fibrés banachiques analytiques $c(E)^\bullet$ sur C(E) [où $c(E)^i = C(E)\times E^i$], que nous appellerons

complexe universel associé à E. Si (S, s) est une variété de classe C^∞ (resp. un espace analytique banachique) pointé, et $F^\bullet$ un complexe borné de fibrés banachiques sur S, il existe un voisinage ouvert U de s dans S, une suite bornée E d'espaces de Banach et un morphisme $f: U \to C(E)$, tels que $F^\bullet|U$ soit isomorphe à $f^*(c(E)^\bullet)$ (f^* désignant le foncteur image réciproque).

2.2. Nous dirons que $(d^i) \in C(E)$ est une *suite quasi-exacte (resp. exacte) directe* si, pour tout i,

(i) d^i est d'image fermée, et $\operatorname{Ker} d^i$ et $\operatorname{Im} d^i$ admettent des supplémentaires topologiques;

(ii) $\dim(\operatorname{Ker} d^i/\operatorname{Im} d^{i-1}) < +\infty$ (resp. $\operatorname{Ker} d^i = \operatorname{Im} d^{i-1}$). Nous noterons Q(E) [resp. S(E)] le sous-ensemble de C(E) formé des suites quasi-exactes (resp. exactes) directes.

Proposition 2.3. — Q (E) [resp. S (E)] *est ouvert dans* C (E). *Pour tout* $d \in Q(E)$ [resp. S(E)], *il existe un voisinage ouvert* U *de* d *dans* Q(E) [resp. S(E)] *tel que* $c(E)^\bullet|U$ *soit somme directe d'un complexe fini et de complexes élémentaires* (resp. *somme directe de complexes élémentaires*) (1.4).

Définition 2.4. — *Soient* S *un espace topologique (ou une variété de classe* C^∞ *un espace analytique banachique) et* $F^\bullet$ *un complexe d'objets de* B(S). *On dit que* $F^\bullet$ *est quasi-acyclique direct en un point* $s \in S$ *s'il existe un voisinage ouvert* U *de* s *dans* S, *une suite bornée* E *d'espaces de Banach, tels que* $F^\bullet|U$ *soit isomorphe à* $f^*(c(E)^\bullet|Q(E))$. *On définit de manière analogue la notion de complexe acyclique direct en* s. *On dit que* $F^\bullet$ *est quasi-acyclique (resp. acyclique) direct sur* S *s'il l'est en chaque point de* S.

Il résulte de la proposition 2.3 que si $F^\bullet$ est un complexe quasi-acyclique direct en s, $F^\bullet$ est, au voisinage de S, somme directe d'un complexe fini et de complexes élémentaires.

D'autre part, soient S un espace topologique, $F^\bullet$ un complexe d'objets de B(S), et supposons qu'il existe, au-dessus d'un voisinage U de s, des trivialisations $F^i|U \to U \times E^i$ telles que les différentielles d^i soient données par des applications continues de U dans $L(E^i, E^{i+1})$; alors, si la suite F^i_s est quasi-acyclique directe, $F^\bullet$ est quasi-acyclique direct en s. Si S est une variété (resp. un espace analytique), tout complexe $F^\bullet$ d'objets de B(S) tel que la suite $F^\bullet_s$ soit quasi-acyclique directe est quasi-acyclique direct en s.

3. Complexes quasi-acycliques directs de base compacte. — 3.1. Soient S un espace topologique (ou une variété, un espace analytique) et $E'^\bullet$, $E''^\bullet$ des complexes d'objets de B(S). On appelle *extension directe* de $E''^\bullet$ par $E'^\bullet$ une suite de morphismes de complexes $0 \to E'^\bullet \to E^\bullet \to E''^\bullet \to 0$ telle que, pour tout i, $0 \to E'^\bullet \to E^\bullet \to E''^\bullet \to 0$ soit une suite exacte directe (définition 2.4).

THÉORÈME 3.2. — *Soient* S *un espace compact* (*ou une variété compacte de classe* C^∞) *et* $E^\cdot$ *un complexe quasi-acyclique direct d'objets de* B(S) *Il existe, dans la catégorie* B (S), *des complexes élémentaires finis* $T^\cdot_1, \ldots, T^\cdot_p$, *des complexes élémentaires* $T'^\cdot_1, \ldots, T'^\cdot_q$, *et un complexe fini* $F^\cdot$ *tels que* $E^\cdot \oplus T^\cdot_1 \oplus \ldots \oplus T^\cdot_p$ *soit extension directe de* $T'^\cdot_1 \oplus \ldots \oplus T'^\cdot_q$ *par* $F^\cdot$.

3.3. Une catégorie $\mathcal{B}$ d'espaces de Banach (sur **R** ou **C**) sera dite admissible si elle n'est pas réduite à o et satisfait aux axiomes suivants :

(i) $\mathrm{Hom}_{\mathcal{B}}(E, F) = L(E, F)$ pour tout couple (E, F) d'objets de $\mathcal{B}$;

(ii) Si E, E′, E″ sont des espaces de Banach tels que E soit isomorphe à $E' \oplus E''$, E est objet de $\mathcal{B}$ si et seulement si E′ et E″ le sont.

Toute catégorie admissible d'espaces de Banach contient comme sous-catégorie pleine la catégorie $\mathcal{F}$ des espaces vectoriels de dimension finie.

Pour toute catégorie admissible $\mathcal{B}$ et tout espace topologique (resp. variété, espace analytique) S nous noterons $Q(S, \mathcal{B})$ la catégorie des complexes quasi-acycliques directs d'objets de B (S) dont les fibres sont des objets de $\mathcal{B}$. Nous noterons aussi $Q_0(S, \mathcal{B})$ la catégorie dont les objets sont ceux de $Q(S, \mathcal{B})$ et les morphismes les classes d'homotopie de morphismes.

COROLLAIRE 3.4. — *Soient* S *un espace compact* (resp. *une variété compacte de classe* C^∞) *et* $\mathcal{B}$ *une catégorie admissible d'espaces de Banach. Le foncteur* $Q_0(S, \mathcal{F}) \to Q_0(S, \mathcal{B})$ *déduit de l'inclusion* $\mathcal{F} \subset \mathcal{B}$ *est une équivalence de catégories.*

3.5. Si S est un espace topologique (resp. une variété C^∞, un espace analytique) et $\mathcal{B}$ une catégorie admissible d'espaces de Banach, on note $K(S, \mathcal{B})$ le groupe abélien quotient du monoïde additif $ob\, Q_0(S, \mathcal{B})$ par la relation d'équivalence engendrée par les couples $(E^\cdot, E'^\cdot \oplus E''^\cdot)$, où $E^\cdot$ est extension directe (3.1) de $E''^\cdot$ par $E'^\cdot$. On a donc en particulier $K(S, \mathcal{F}) = K(S)$ (groupe de Grothendieck des fibrés vectoriels de dimension finie sur S).

COROLLAIRE 3.6. — *Soient* S *un espace compact et* $\mathcal{B}$ *une catégorie admissible d'espaces de Banach. L'homomorphisme* $K(S) \to K(S, \mathcal{B})$ *déduit de l'inclusion* $\mathcal{F} \subset \mathcal{B}$ *est un isomorphisme.*

4. APPLICATION AUX COMPLEXES ELLIPTIQUES D'OPÉRATEURS DIFFÉRENTIELS. — 4.1. Soient S un espace topologique, E et F des espaces de Banach, V un ouvert de E. On dit qu'une application $f : S \times V \to F$ est de classe $C^{0,\infty}$ si f admet des dérivées partielles en V de tous ordres continues sur $S \times V$. Soit X un espace au-dessus de S. Une carte de S-variété de classe $C^{0,\infty}$ sur X est un homéomorphisme $t : U \to S' \times V$, où U est un ouvert de X, S′ un ouvert de S, V un ouvert d'un espace de Banach. Deux cartes (U_1, S'_1, V_1, t_1), (U_2, S'_2, V_2, t_2) sont dites compatibles si le changement de cartes est de la forme $(s, v) \mapsto (s, f(s, v))$, où f est de classe $C^{0,\infty}$ de $t_1(U_1 \cap U_2)$ dans V_2; une structure de S-*variété de classe* $C^{0,\infty}$ sur X est une classe d'équivalence d'atlas.

4.2. Soit X une variété de classe $C^{0,\infty}$ propre au-dessus de S, donc, comme on le voit aisément, S-localement isomorphe au produit de S par une variété compacte de classe C^{∞}. Soit

$$E^{\cdot} = (0 \to E^0 \xrightarrow{d^0} E^1 \to \ldots \xrightarrow{d^{n-1}} E^n \to 0)$$

un complexe d'opérateurs différentiels de classe $C^{0,\infty}$ sur X : les E^i sont des fibrés vectoriels complexes de dimension finie de classe $C^{0,\infty}$ sur X et les d^i des opérateurs différentiels de classe $C^{0,\infty}$, de degré $\leq r_i$, tels que $d^{i+1} \circ d^i = 0$.

La réunion des espaces de Sobolev (3) $\mathcal{H}^k(E^i \mid X_s)$ pour $s \in S$ est munie naturellement d'une structure de fibré hilbertien *faible* sur S, que nous noterons $\mathcal{H}^k(E^i)$, et d^i définit un morphisme $\mathcal{H}^k(E^i) \to \mathcal{H}^{k-r_i}(E^{i+1})$. On obtient ainsi, pour tout $k \in \mathbf{Z}$, un complexe de fibrés hilbertiens faibles sur S :

$$\mathcal{H}^k(E^{\cdot}) = (0 \to \mathcal{H}^k(E^0) \to \mathcal{H}^{k-r_0}(E^1) \to \ldots \to \mathcal{H}^{k-r_0-\ldots-r_{n-1}}(E^n) \to 0),$$

et, pour $k \geq l$, des morphismes canoniques $\mathcal{H}^k(E^{\cdot}) \to \mathcal{H}^l(E^{\cdot})$.

Supposons maintenant que $E^{\cdot}$ soit $(r_0, \ldots, r_{n-1})$-elliptique, c'est-à-dire que le complexe

$$0 \to \pi^*(E^0) \to \pi^*(E^1) \to \ldots \to \pi^*(E^n) \to 0$$

(où $\pi : T^{\cdot}_{X/S} \to X$ est le fibré cotangent relatif, et la flèche $\pi^*(E^i) \to \pi^*(E^{i+1})$ est celle définie par le r_i-symbole de d^i), soit acyclique au-dessus de $T^{\cdot}_{X/S} - X$. Alors, pour tout k, $\mathcal{H}^k(E^{\cdot})$ est un complexe quasi-acyclique direct (définition 2.4). Si, de plus, S est compact, les morphismes canoniques $\mathcal{H}^k(E^{\cdot}) \to \mathcal{H}^l(E^{\cdot})$ sont des équivalences d'homotopie; dans ce cas, on appellera *indice analytique* de $E^{\cdot}$, et l'on notera $i_a(E^{\cdot})$, la classe dans K(S) de l'un des complexes $\mathcal{H}^k(E^{\cdot})$. Une formule donnant l'expression du caractère de Chern de $i_a(E^{\cdot})$ en fonction des symboles des d^i vient d'être obtenue par Shih Weishu (au moins lorsque S est un CW-complexe fini) : quand S est un point, elle se réduit à la formule d'Atiyah-Singer.

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) Au sens de DOUADY, *Thèse* (à paraître).

(2) Au sens de DIXMIER et DOUADY, *Bull. Soc. math. France*, 91, 1963, p. 227 à 284.

(3) Au sens de PALAIS, *The discrete Sobolev chain of a vector bundle*, Seminar on the Atiyah-Singer index theorem, I. A. S., 1963-1964.

(1, *rue du Douanier-Rousseau, Paris*, 14e.)

TOPOLOGIE DIFFÉRENTIELLE. — *Formes canoniques des singularités d'une application différentiable.* Note (*) de M. **Bernard Morin**, transmise par M. Henri Cartan.

Cette Note fait appel aux notations, définitions et résultats de ([1]).

1. Énoncé du résultat. — Soient V et W des variétés de classe C^∞, de dimensions n et p $(n \geqq p)$. Soit r un entier $\geqq 1$; soit ω'_r l'application décroissante $[1, r+1] \to [0, n]$ définie par

$$\omega'_r(1) = n - p + 1, \qquad \omega'_r(k) = 1 \quad \text{pour } 2 \leqq k \leqq r, \qquad \omega'_r(r+1) = 0.$$

On note Σ'_r la sous-variété $\Sigma_{\omega'_r}(V, W) \subset J^{r+1}(V, W)$; Σ'_r est non vide, de codimension $n - p + r$.

Le théorème suivant se réduit au lemme de Morse ([2]) lorsque $n \geqq 1$, $p = 1$, $r = 1$, et au théorème de ([1]) lorsque $n = p$:

Théorème. — *Soient* V *et* W *des variétés différentiables de dimensions n et p respectivement* $(p \leqq n)$ *et soit r un entier* $\geqq 1$. *Soit* $f : V \to W$ *une application différentiable définie au voisinage de* $v \in V$; *on pose* $f(v) = w$. *Les deux conditions suivantes sont équivalentes :*

α. *Le jet* $h = J_v^{r+1}(f)$ *appartient à* Σ'_r *et l'application* $J^{r+1}(f) : V \to J^{r+1}(V, W)$ *est transversale à* Σ'_r *en h;*

β. *Il existe un entier* ν $(0 \leqq \nu \leqq n - p)$ *et il existe dans* V, *au voisinage de* v, *un système de coordonnées* $(t_1, \ldots, t_{p-1}, x_1, \ldots, x_{n-p+1})$ *nulles en* v, *et dans* W, *au voisinage de* w, *un système de coordonnées* $(y_1, \ldots, y_{p-1}, z)$ *nulles en* w, *telles que*

$$y_j \circ f = t_j \qquad (1 \leqq j \leqq p - 1);$$

$$(1) \qquad z \circ f = -\sum_{l=1}^{\nu} x_l^2 + \sum_{l=\nu+1}^{n-p} x_l^2 + \sum_{k=1}^{r-1} t_k x_{n-p+1}^k + x_{n-p+1}^{r+1}.$$

Remarque 1. — Puisque la variété Σ'_r est de codimension $n - p + r$, la condition α implique $p \geqq r$.

Remarque 2. — On voit facilement que dans β, on peut astreindre ν aux inégalités $\nu \leqq (n - p + 1)/2$ si $r = 1$, $\nu \leqq (n - p)/2$ si r est pair; l'entier ν est alors unique.

2. Systèmes de coordonnées quadratiquement adaptées. — Soit f un germe (en $v \in V$) d'application C^∞ de rang s, d'une variété V de dimension n dans une variété W de dimension p. Les fonctions φ_i $(1 \leqq i \leqq p - s)$, qui expriment $z_i \circ f$ dans un système de coordonnées adaptées $(t_1, \ldots, t_s, x_1, \ldots, x_{n-s})$, $(y_1, \ldots, y_s, z_1, \ldots, z_{p-s})$, sont nulles à l'origine ainsi que leurs dérivées premières. Pour $1 \leqq l \leqq n - s$ on note f_l^i le germe en v de fonction exprimé par $\partial\varphi_i/\partial x_l$. Alors le rang $s + s'$ en v de l'application $(t_1, \ldots, t_s, f_1^1, \ldots, f_{n-s}^{p-s}) : V \to \mathbf{R}^{s+(n-s)(p-s)}$ ne dépend pas du système de coordonnées adaptées choisi.

L'entier s' s'appelle le *rang quadratique* de f au point v. C'est le rang de l'application quadratique en $x_1, \ldots, x_{n-s}$, obtenue en prenant les termes de degré 2 de la série de Taylor de $(\varphi_1(0, \ldots, 0, x_1, \ldots, x_{n-s}), \ldots, \varphi_{p-s}(\ldots)) : \mathbf{R}^{n-s} \to \mathbf{R}^{p-s}$. On dit que le système de coordonnées est *quadratiquement adapté* (à la source) si cette forme quadratique est indépendante de $x_{s'+1}, \ldots, x_{n-s}$. On peut toujours, par une substitution linéaire sur $x_1, \ldots, x_{n-s}$, transformer un système adapté en un système quadratiquement adapté.

Un changement de système adapté du type (a), ou du type (c) [*cf.* (¹)] transforme un système quadratiquement adapté en un système quadratiquement adapté; si un changement du type (b) transforme un système quadratiquement adapté en un système quadratiquement adapté, il peut s'effectuer en deux étapes :

(b') On remplace les $x_l (1 \leqq l \leqq s')$ par des fonctions ξ_l des coordonnées $t_1, \ldots, t_s, x_1, \ldots, x_{n-s}$ nulles à l'origine et telles que

$$\frac{\partial(\xi_1, \ldots, \xi_{s'})}{\partial(x_1, \ldots, x_{s'})} \neq 0 \quad \text{à l'origine}$$

et

$$\frac{\partial \xi_l}{\partial x_k} = 0 \quad \text{à l'origine} \qquad (s'+1 \leqq k \leqq n-s);$$

(b'') On remplace les $x_k (s'+1 \leqq k \leqq n-s)$ par des fonctions ξ_k des coordonnées $t_1, \ldots, t_s, x_1, \ldots, x_{n-s}$ nulles à l'origine et telles que

$$\frac{\partial(\xi_{s'+1}, \ldots, \xi_{n-s})}{\partial(x_{s'+1}, \ldots, x_{n-s})} \neq 0 \quad \text{à l'origine.}$$

3. Caractérisation de Σ'_r.

Lemme 1. — *Soit $f : V \to W$ une application C^∞ définie au voisinage de v. Pour que $h = J_v^{r+1}(f)$ appartienne à Σ'_r, il faut que f soit de rang $p-1$ en v. Supposons qu'il en soit ainsi.*

A. *Cas où $r = 1$: pour que $h \in J_v^2(f)$ soit dans Σ'_1, il faut et il suffit que le rang quadratique de f au point v soit $n-p+1$, et alors l'application $J^{r+1}(f)$ est transversale à Σ'_1 au point h.*

B. *Cas où $r \geqq 2$: pour que $h \in J_v^{r+1}(f)$ soit dans Σ'_r, il faut que le rang quadratique de f au point v soit $n-p$; et s'il en est ainsi, il faut et il suffit qu'il existe un système quadratiquement adapté $(t_1, \ldots, t_{p-1}, x_1, \ldots, x_{n-p+1})$, $(y_1, \ldots, y_{p-1}, z)$ tel que*

$$\text{(i)} \qquad \frac{\partial^k \varphi}{\partial x_{n-p+1}^k}(0) = 0 \quad (1 \leqq k \leqq r), \qquad \frac{\partial^{r+1} \varphi}{\partial x_{n-p+1}^{r+1}}(0) \neq 0,$$

où φ désigne la fonction qui exprime $z \circ f$ dans ce système; cette condition est alors vérifiée pour tout système quadratiquement adapté.

S'il en est ainsi, une condition nécessaire et suffisante pour que l'application $J^{r+1}(f)$ *soit transversale à* Σ'_r *au point h est qu'il existe un système quadratiquement adapté satisfaisant à :*

(ii) *L'application* $\mathbf{R}^n \to \mathbf{R}^{n-p+1}$ *définie par*

$$\frac{\partial\varphi}{\partial x_1}, \quad \ldots, \quad \frac{\partial\varphi}{\partial x_{n-p+1}}, \quad \frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2_{n-p+1}}, \quad \ldots, \quad \frac{\partial^r\varphi}{\partial x^r_{n-p+1}}$$

est de rang $n-p+r$ *à l'origine. S'il en est ainsi, tout système quadratiquement adapté satisfait à* (ii).

4. Démonstration du théorème. — Le théorème a été démontré dans [1] lorsque $n=p$. Supposons donc $n>p$. D'après le lemme 1, β entraîne α. Pour montrer la réciproque, on utilise le lemme suivant qui étend un résultat de Morse [2] :

Lemme 2. — *Soient* V *une variété différentiable,* v *un point de* V *et* S *un germe en* v *de sous-variété de codimension m. Soit g un germe de fonction en* $v\in V$ *tel que* $g \mid S \equiv 0$ *dont la différentielle s'annule sur* S. *On suppose qu'en* v *la différentielle seconde de g est de rang m. Alors il existe un entier* $\nu \leq m$ *et des germes de fonctions* $u_1, \ldots, u_m$ *nuls sur* S, *dont les différentielles en* v *sont linéairement indépendantes, de façon que*

$$g = -\sum_{l=1}^{\nu} u_l^2 + \sum_{l=\nu+1}^{m} u_l^2.$$

Supposons donc α vérifiée et prenons un système quadratiquement adapté $(t_1, \ldots, t_{p-1}, x_1, \ldots, x_{n-p+1})$, $(y_1, \ldots, y_{p-1}, z)$; désignons par f_l les fonctions (définies dans V au voisinage de v) exprimées par $\partial\varphi/\partial x_l$ $(1 \leq l \leq n-p+1)$.

A. *Cas où* $r=1$: L'ensemble S où s'annulent toutes les fonctions f_l est une sous-variété d'après le lemme 1, A. D'après le théorème des fonctions implicites, cette sous-variété est définie par un système d'équations de la forme

$$x_l + \alpha_l(t_1, \ldots, t_{p-1}) = 0 \qquad (1 \leq l \leq n-p+1),$$

où les α_l sont des fonctions nulles à l'origine. En substituant aux x_l les expressions $x_l - \alpha_l(t_1, \ldots, t_{p-1})$ on définit un changement de coordonnées quadratiquement adaptées. Dans le nouveau système $g = z\circ f$ satisfait aux hypothèses du lemme 2. On remplace alors les x_l par les fonctions u_l du lemme 2. C'est un changement de coordonnées quadratiquement adaptées. Dans ce système, si l'on désigne encore par x_l les nouvelles coordonnées introduites, $z\circ f$ vérifie la relation (1), ce qui achève la démonstration dans ce cas.

B. *Cas où* $r \geq 2$: 1° L'ensemble S des zéros des fonctions f_l $(1 \leq l \leq n-p)$ est une sous-variété d'après le lemme 1, B. Cette sous-variété est définie par un système d'équations $x_l + \beta_l(t_1, \ldots, t_{p-1}, x_{n-p+1}) = 0$ (où les β_l sont des fonctions nulles à l'origine telles que $\partial\beta_l/\partial x_{n-p+1}(0) = 0$, en vertu de la définition des systèmes quadratiquement adaptés). En substituant

aux x_l les expressions $x_l - \beta_l(t_1, \ldots, t_{p-1}, x_{n-p+1})$, on définit un changement de coordonnées quadratiquement adaptées. Dans le nouveau système, S est l'ensemble des zéros des nouvelles fonctions f_l ($1 \leq l \leq n-p$), et est défini par les équations $x_1 = \ldots = x_{n-p} = 0$.

2° D'après le lemme 1, la restriction de f à S est une application $\tilde{f}$ telle que $J_r^{r+1}(\tilde{f}) \in \Sigma'_r(S, W)$. D'après le théorème de ([1]), il existe des fonctions $\xi(y_1, \ldots, y_{p-1}, z)$, $\eta_j(y_1, \ldots, y_{p-1}, z)$ et $\xi(t_1, \ldots, t_{p-1}, x_{n-p+1})$ telles que, si l'on désigne par z', y'_j, t'_j et x'_{n-p+1} les fonctions qu'elles définissent sur S et W respectivement, on obtienne un système de coordonnées adaptées sur S et W dans lequel

$$z' \circ \tilde{f} = \sum_{k=1}^{r-1} t'_k x'^k_{n-p+1} + x'^{r+1}_{n-p+1}.$$

Sur V et W on remplace successivement z par $\zeta(y_1, \ldots, y_{p-1}, z)$; puis y_j par $\eta_j(y_1, \ldots, y_{p-1}, z)$ et t_j par $\tau_j(t_1, \ldots, t_{p-1}, \varphi(t_1, \ldots, t_{p-1}, x_1, \ldots, x_{n-p+1}))$; enfin x_{n-p+1} par $\xi(t_1, \ldots, t_{p-1}, x_1, \ldots, x_{n-p+1})$. On définit ainsi trois changements de coordonnées quadratiquement adaptées.

3° En appelant de nouveau $(t_1, \ldots, t_{p-1}, x_1, \ldots, x_{n-p+1})$, $(y_1, \ldots, y_{p-1}, z)$ les coordonnées du système ainsi obtenu on voit que S est encore l'ensemble des zéros des nouvelles fonctions f_l ($1 \leq l \leq n-p$) et est défini par les équations $x_1 = \ldots = x_{n-p} = 0$. On pose

$$g = z \circ f - \left(\sum_{k=1}^{r-1} t_k x^k_{n-p+1} + x^{r+1}_{n-p+1} \right).$$

Cette fonction vérifie les hypothèses du lemme 2. On remplace les x_l ($1 \leq l \leq n-p$) par les fonctions u_l du lemme. C'est un changement de coordonnées quadratiquement adaptées du type (b'). Appelons encore x_l les nouvelles coordonnées u_l introduites. Dans le système ainsi défini, $z \circ f$ vérifie la relation (1); ceci achève la démonstration du théorème.

(*) Séance du 9 juin 1965.

([1]) B. Morin, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5662.

([2]) M. Morse, *The Calculus of Variations in the Large*, A. M. S. Colloquium Publications, 1934, p. 18.

(3, *avenue Saint-Honoré-d'Eylau, Paris*, 16e.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'anneau des germes des fonctions continues.*
Note (*) de M. **Meyer Jerison** [1], présentée par M. Jean Leray.

L'anneau des germes des fonctions continues au voisinage d'un point $p \in X$ ne détermine pas la topologie de X au voisinage de p. Supposant que $\{p\}$ soit un G_δ dans X, on construit une partie du compactifié de Stone-Čech de l'espace $X - \{p\}$, en utilisant seulement la structure algébrique de l'anneau des germes. On en déduit que les anneaux des germes sur $\mathbf{R}^n$ ne sont pas isomorphes pour des valeurs distinctes de n; autrement dit, l'anneau des germes sur une variété détermine sa dimension.

1. Désignons par C(X) l'anneau de toutes les fonctions continues, bornées ou non, à valeurs réelles sur un espace complètement régulier X, et par $\mathbf{O}_p$ l'idéal des fonctions qui s'annulent dans un voisinage (qui dépend de la fonction) d'un point donné $p \in X$. L'anneau des germes des fonctions continues au voisinage de p est isomorphe à $C(X)/\mathbf{O}_p$. M. J.-P. Kahane a posé le problème de trouver des propriétés topologiques de l'espace X au voisinage de p qui soient déterminées par la structure algébrique de $C(X)/\mathbf{O}_p$; en particulier il a demandé si $C(\mathbf{R}^n)/\mathbf{O}_{\text{origine}}$ détermine la dimension n. Le théorème suivant amène à une réponse affirmative à la question particulière de M. Kahane.

Théorème 1. — *Dans un espace compact* X, *soit* p *un point non isolé tel que* $\{p\}$ *soit un* G_δ. *A partir de la structure algébrique de l'anneau* $C(X)/\mathbf{O}_p$, *on peut construire l'espace* $Y = \beta(X - \{p\}) - (X - \{p\})$, *où* $\beta(\ldots)$ *désigne le compactifié de Stone-Čech.*

2. Esquisse de la démonstration. — L'idéal $\mathbf{O}_p$ est contenu dans un idéal maximal unique de C(X), à savoir, l'idéal M_p des fonctions qui s'annulent au point p. Il existe donc un idéal maximal unique, que nous désignons par A, dans l'anneau $C(X)/\mathbf{O}_p$. Dans l'ensemble des idéaux premiers de $C(X)/\mathbf{O}_p$ différents de A, on définit une relation d'équivalence comme suit : $I \sim J$ si l'idéal (I, J) engendré par I et J est strictement plus petit que A. On munit l'ensemble des classes d'équivalence pour cette relation d'une topologie en posant que la classe $\mathfrak{T}$ est *adhérente* à l'ensemble des classes E s'il existe un membre de $\mathfrak{T}$ qui contient l'intersection de tous les idéaux appartenant aux classes qui appartiennent à E. Enfin, on démontre que l'espace topologique ainsi défini est homéomorphe à l'espace Y.

Afin de prouver que cette construction marche on ne s'occupera que des idéaux premiers de l'anneau C(X) qui contiennent l'idéal $\mathbf{O}_p$. Il est bien évident que l'application canonique de C(X) sur $C(X)/\mathbf{O}_p$ préserve les propriétés cherchées des idéaux premiers.

(i) Pour des idéaux premiers I, J dans C(X) contenant $\mathbf{O}_p$, posons $I \sim J$ si $(I, J) \neq M_p (= \{f \in C(X) : f(p) = 0\})$. C'est une relation d'équivalence; la transitivité découle de : *a.* si P_1, P_2 sont des idéaux premiers de C(X) dont l'intersection contient un idéal premier alors, soit $P_1 \subset P_2$, soit

$P_2 \subset P_1$ [(2), p. 197]; et *b*. les idéaux premiers I, J contiennent des idéaux premiers minimaux I_0, J_0 (ce qui est vrai dans n'importe quel anneau commutatif), et l'idéal (I_0, J_0) est idéal premier [(2), p. 198].

(ii) D'après un théorème de Gelfand et Kolmogoroff [(3), ou (2), p. 102 et 105], l'application $q \to M^q$

$$M^q = \{ f \in C(X - \{p\}) : q \in \text{l'adhérence dans } \beta(X - \{p\}) \text{ de } f^{-1}(0) \}$$

est un homéomorphisme de l'espace $\beta(X - \{p\})$ sur l'espace des idéaux maximaux de l'anneau $C(X - \{p\})$ muni de la topologie de Stone (hull-kernel). Le sous-espace Y est formé des points q tels que p appartienne à l'adhérence de $f^{-1}(0)$ dans X pour toute $f \in M^q$.

(iii) Pour tout $q \in Y$, posons (par abus de notation) $P^q = C(X) \cap M^q$, c'est-à-dire $f \in P^q$ si et seulement si $f|(X - \{p\}) \in M^q$. Évidemment, P^q est un idéal premier de C(X) et $P^q \subset M_p$ pour tout $q \in Y$. La première conséquence importante de l'hypothèse que l'ensemble $\{p\}$ soit un G_δ dans X est que les idéaux P^q sont tous distincts et différents de M_p. Signalons que cet énoncé devient absolument faux si l'on part des idéaux maximaux de l'anneau des fonctions continues bornées sur $X - \{p\}$ au lieu de l'anneau $C(X - \{p\})$ de toutes les fonctions continues.

(iv) $(P^q, P^{q'}) = M_p$ si $q \neq q'$; autrement dit, $P^q \not\sim P^{q'}$ au sens de la relation définie dans (i).

(v) Toute classe d'équivalence contient exactement un des idéaux P^q. On a donc une bijection de Y sur l'ensemble des classes d'équivalence des idéaux premiers non maximaux dans C(X) contenant $\mathbf{O}_p$. Désignons par $\mathfrak{T}_q$ la classe qui correspond au point $q \in Y$.

(vi) Un point q est adhérent à un ensemble E dans Y si et seulement s'il existe un idéal $P \in \mathfrak{T}_q$ qui contient l'intersection de tous les idéaux dans $\mathfrak{T}_y$ pour tous les $y \in E$. En effet, si $q \in \overline{E}$, la condition est vérifiée pour $P = P^q$, d'après le théorème de Gelfand et Kolmogoroff. Si, au contraire, $q \notin \overline{E}$, il faut démontrer qu'aucun $P \in \mathfrak{T}_q$ ne contient l'intersection. Étant donné un idéal $P \in \mathfrak{T}_q$ on prend une fonction $h \in M_p$, mais $h \notin P$. Ensuite, on prend une fonction continue g sur $\beta(X - \{p\})$ qui s'annule sur un voisinage de l'ensemble E et telle que $g(q) = 1$. Enfin, la fonction f définie par

$$f(x) = g(x)\, h(x) \quad \text{pour} \quad x \in X - \{p\}, \qquad f(p) = 0,$$

appartient à tous les idéaux dans $\mathfrak{T}_y$ pour tout $y \in E$ mais non à l'idéal P.

3. L'anneau des germes sur $\mathbf{R}^n$. — Si E^n est la boule unité fermée dans $\mathbf{R}^n$ et si p est l'origine, alors $E^n - \{p\}$ est homéomorphe à l'extérieur d'une boule ouverte dans $\mathbf{R}^n$. Il s'ensuit que $\beta(E^n - \{p\}) - (E^n - \{p\})$ est homéomorphe à $\beta\mathbf{R}^n - \mathbf{R}^n$.

Théorème 2. — $\dim(\beta\mathbf{R}^n - \mathbf{R}^n) = n$, *dimension au sens de Lebesgue.*

On s'appuie sur la théorie de la dimension d'Alexandroff (4). Il est connu que

$$\dim(\beta\mathbf{R}^n - \mathbf{R}^n) \leqq \dim \beta\mathbf{R}^n = \dim \mathbf{R}^n = n,$$

et l'on aura $\dim(\beta\mathbf{R}^n - \mathbf{R}^n) \geqq n$ s'il existe une application *essentielle* φ : $\beta\mathbf{R}^n - \mathbf{R}^n \to [-1, 1]^n$, c'est-à-dire telle que toute application de $\beta\mathbf{R}^n - \mathbf{R}^n$ dans le cube $[-1, 1]^n$ qui coïncide avec φ sur l'image réciproque de la frontière du cube soit surjective. Une application essentielle est construite comme suit : La formule $f(x_1, \ldots, x_n) = (\sin x_1, \ldots, \sin x_n)$ définit une application $f : \mathrm{R}^n \to [-1, 1]^n$; elle a une extension continue à $\beta\mathbf{R}^n$; la restriction de cette extension à $\beta\mathbf{R}^n - \mathbf{R}^n$ est l'application cherchée.

Corollaire. — *Si l'anneau* $C(\mathbf{R}^n)/\mathbf{O}_{\text{origine}}$ *est isomorphe à* $C(\mathbf{R}^m)/\mathbf{O}_{\text{origine}}$, *alors* $m = n$.

4. Exemples et remarques. — *a.* L'hypothèse de compacité de l'espace X dans le théorème 1 n'est utilisée que pour simplifier la description de la partie Y de $\beta(X - \{p\})$ qu'on va construire. Sans cette hypothèse la construction donne un espace qui est homéomorphe au sous-espace Y qui est décrit dans 2 (ii).

b. Par contre, l'hypothèse que $\{p\}$ soit un G_δ est essentielle. Considérons l'espace $\mathbf{W}$ de tous les nombres ordinaux dénombrables muni de la topologie dont les intervalles forment une base. Pour tout entier positif n, soit X_n l'espace compact qu'on obtient en adjoignant un point p « à l'infini » à la somme topologique de n copies de $\mathbf{W}$. D'après des propriétés connues de l'espace $\mathbf{W}$ [(2), p. 72-75], toute fonction continue sur X_n est constante dans un voisinage de p. Par conséquent, $C(X_n)/\mathbf{O}_p$ est isomorphe à $\mathbf{R}$ pour tout n, tandis que $\beta(X_n - \{p\}) - (X_n - \{p\})$ est un espace discret de n points.

Si l'on préfère un espace connexe comme exemple, on remplace $\mathbf{W}$ par l'espace L obtenu en joignant chaque élément de $\mathbf{W}$ à son successeur par un intervalle de la droite réelle [(2), p. 262].

c. Soient $L^* = L \cup \{\infty\}$ le compactifié de l'espace L ci-dessus, E^n la boule unité dans $\mathbf{R}^n$, $X = L \times E^n$, $p = (\infty, \text{origine}) \in X$. Alors $C(X)/\mathbf{O}_p$ est isomorphe à $C(E^n)/\mathbf{O}_{\text{origine}}$ mais $\dim X = n + 1$. Donc, l'anneau des germes des fonctions continues ne peut pas distinguer $\mathbf{R}^n$ (localement) parmi tous les espaces topologiques, même connexes et localement compacts. Dans cet exemple, $\{p\}$ n'est pas un G_δ dans X.

d. Soit X′ le sous-espace de X qu'on obtient en supprimant l'ensemble $L \times \{\text{origine}\}$. Alors X′ possède les propriétés de X qui sont précisées dans *c*, sauf 1° $\{p\}$ *est* un G_δ dans X′, et 2° tout voisinage de p dans X′ est non compact. L'ensemble $\{p\}$ ne sera un G_δ d'aucun compactifié de X′, car il n'existe pas une base dénombrable des voisinages de p dans X′.

(*) Séance du 14 juin 1965.
(1) L'auteur a pu faire ce travail grâce à une subvention de la National Science Foundation, U. S. A.

(2) L. Gillman et M. Jerison, *Rings of Continuous Functions*, Van Nostrand, Princeton, 1960.
(3) I. Gelfand et A. Kolmogoroff, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 22, 1939, p. 11-15.
(4) P. Alexandroff, *Proc. Roy. Soc. London*, 189, 1947, p. 11-39.

(*Purdue University, Lafayette, Indiana, U. S. A.*)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Espaces de Finsler sans points conjugués.* Note (*) de Mlle **Fatma Moalla**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Généralisation de la notion de courbure totale à un espace de Finsler F_n. Généralisation d'un résultat de Berger et de L. W. Green (1).

1. Soient V_n une variété différentiable, $\mathcal{V}$ l'espace des vecteurs non nuls tangents, π la projection canonique de chaque vecteur z de $\mathcal{V}$ sur son origine $x \in V_n$, et v le champ de vecteurs qui à tout z de $\mathcal{V}$ fait correspondre le vecteur de $T_{\pi z}$ défini par z. Soient F_n l'espace défini sur V_n par la donnée d'une métrique finslérienne, et θ^i la différentielle absolue dans la connexion finslérienne de v^i. Rappelons que les éléments de la 2-forme de courbure de la connexion finslérienne rapportés au corepère de coordonnées locales (dx^i, θ^i) s'écrivent

$$\Omega^i{}_j = \frac{1}{2} R^i{}_{jkl}\, dx^k \wedge dx^l + P^i{}_{jkl}\, dx^k \wedge \theta^l + \frac{1}{2} Q^i{}_{jkl}\theta^k \wedge \theta^l$$
$$(R^i{}_{jkl} = - R^i{}_{jlk};\ Q^i{}_{jkl} = - Q^i{}_{jlk}).$$

Si I est l'intégrale donnant la longueur d'un arc de courbe de classe C^1 d'extrémités fixées O et A paramétrée par la longueur d'arc s, on a le long d'une extrêmale pour la variation seconde de I (2)

$$\delta^2 I = -\int_0^a (\eta\eta'' + R_{ijkl}\, l^i \eta^j l^k \eta^l)\, ds,$$

où l^i est le vecteur unitaire tangent colinéaire à v, $\eta^i(s)$ le vecteur variation infinitésimale d'origine $x = \pi z$ s'annulant en O et A, de module η et tel que le vecteur unitaire μ^i porté par η^i subit un déplacement parallèle le long de l'arc d'extrêmale. En désignant par e une constante positive, par n la dimension, de l'espace, prenons

$$\eta(s) = \sin\left(e(n-1)^{-\frac{1}{2}} s\right)$$

et considérons $n-1$ variations $\eta^i_{(1)}(s), \ldots, \eta^i_{(n-1)}(s)$, non identiquement nulles, de classe C^1, de même module η, orthogonales entre elles et orthogonales à l^i. En désignant par $J(\eta_{(r)})$ la valeur que prend $\delta^2 I$ pour $\eta^k = \eta^k_{(r)}$ on obtient, en posant

$$g^{jl}(x, v)\, R_{ijkl}(x, v) = R_{ik}(x, v) \sum_{n=1}^{n-1} J(\eta_{(r)}) = \int_0^a \eta^2 (e^2 - R_{ik}(x, v)\, l^i l^k)\, ds.$$

2. Prenons $e = (\pi/a)(n-1)^{1/2}$ [soit $\eta(s) = \sin(\pi s/a)$].

En intégrant le terme $e^2\eta^2$ on obtient

$$\sum_{r=1}^{n-1} J(\eta_{(r)}) = (n-1)\frac{\pi^2}{2a} - \int_0^a \eta^2 R_{ik}(x, v)\, l^i l^k\, ds.$$

d'où, si $a \leqq \inf l_0$, l_0 désignant la longueur d'un arc d'extrêmale OA_0, A_0 étant le premier point conjugué à O rencontré sur l'extrêmale considérée

$$0 \leqq (n-1)\frac{\pi^2}{2a} - \int_0^a \eta^2 R_{ik}(x, v)\, l^i l^k\, ds.$$

Considérons un ensemble de $n-1$ vecteurs

$$e^i_{(1)},\quad e^i_{(2)},\quad \ldots,\quad e^i_{(n-1)}$$

d'origine $x = \pi_z$, formant avec l^i un repère orthonormé. Désignons l^i par $e^i_{(n)}$. On a

$$g_{ij}(x, v)\, e^r_{(i)} e^j_{(s)} = \delta_{rs} \quad\Rightarrow\quad g^{ij}(x, v) = \sum_{r=1}^{n} e^i_{(r)} e^j_{(r)},$$

d'où

$$\sum_{r=1}^{n} R_{ij}(x, v)\, e^i_{(r)} e^j_{(r)} = g^{ij}(x, v)\, R_{ij}(x, v) = R(x, v).$$

En considérant donc n courbures de Ricci dans les directions $e^i_{(r)}$, l'inégalité précédente donne

$$0 \leqq n(n-1)\frac{\pi^2}{2a} - \int_0^a \eta^2\, R(x, v)\, ds.$$

3. Dans un espace de Riemann compact M on définit la courbure totale K de M par

$$K = \int_M R(x)\, dV,$$

où $R(x)$ désigne la courbure scalaire de M et dV son élément de volume. Si T est le fibré tangent des vecteurs unitaires tangents à M et si l'on désigne par $d\omega_{n-1}$ l'élément de volume de la fibre S_{n-1} dans sa métrique naturelle, en posant

$$d\mu = dV\, d\omega_{n-1},$$

on peut aussi écrire

$$K = \frac{\int_T R(x)\, d\mu}{\omega_{n-1}}.$$

De même, on considère le fibré tangent T des vecteurs unitaires l^i tangents à F_n supposée compacte, et l'on pose

$$d\mu = dV\, d\omega_{n-1},$$

où dV désigne l'élément de volume de F_n autour du point $x = \pi z$ (localement $dV = \sqrt{g(x, v)}\, dx$) et $d\omega_{n-1}$ l'élément de volume de la fibre S_{n-1} dans sa métrique naturelle.

Par définition, on appellera courbure scalaire K de F_n l'expression

$$K = \frac{\int_T R(x, v)\, d\mu}{\omega_{n-1}}.$$

Il est clair que cette expression est bien définie et que dans l'application $(O, \vec{l}_0) \to (P_{(s)}, \vec{l})$ ($\vec{l}_0$ étant le vecteur tangent en O à l'extrêmale OA, $P_{(s)}$ un de ses points et $\vec{l}$ le vecteur tangent en ce point) $d\mu$ est invariant. (Il suffit de considérer par exemple l'espace riemannien surosculateur à F_n le long de OA.) Intégrons alors $\int_0^a \sin^2(\pi s/a)\, R(x, v)\, ds$, sur T et par rapport à $d\mu$; on obtient

$$\int_T \left[\int_0^a \sin^2\left(\frac{\pi s}{a}\right) R(x, v)\, ds\right] d\mu = \int_0^a \sin^2\left(\frac{\pi s}{a}\right) ds \int_T R(x, v)\, d\mu,$$

l'inégalité

$$0 \leqq n(n-1)\frac{\pi^2}{2a} - \int_0^a \eta^2 R(x, v)\, ds$$

donne donc

$$a^2 K \leqq \pi^2 n(n-1)\frac{\mu}{\omega_{n-1}}.$$

Cette inégalité entraîne le corollaire suivant :

Corollaire. — *Si F_n ne contient pas de points conjugués, alors* $K \leqq 0$.

(*) Séance du 14 juin 1965.

(1) L. W. Green, *Ann. Math.*, 8, n° 2, 1963.

(2) F. Moalla, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2734.

(*Institut Henri Poincaré, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

STATISTIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'estimation des moments de la variable latente pour un modèle continu en analyse de structure latente.* Note (*) de M. YVES SCHEKTMAN, transmise par M. Léopold Escande.

Une expression des estimations des moments de la variable latente pour des caractéristiques (« tracelines ») de degré 1 a été donnée par Lazarsfeld [1] pour les ordres 3 et 4 et par Torgerson [2] pour un ordre quelconque. Nous proposons des expressions différentes de celles de Torgerson et paraissant se prêter mieux au calcul numérique; puis nous généralisons la notion de matrice « ascendante » et en indiquons un développement en produit de matrices, ce qui nous permettra sous certaines conditions, d'estimer aussi tous les moments de la variable latente pour des caractéristiques de degrés supérieurs à 1.

Notations. — Nous utiliserons la terminologie et les notations de [1]; le terme « traceline » a été traduit par caractéristique.

Soient X la variable latente, M_j son moment d'ordre j.

Supposons toutes les caractéristiques de degré n; nous posons :

f_{i_k}, probabilité qu'un individu, auquel est attachée la valeur x de X, réponde positivement à la question i_k;

$$f_{i_k}=\sum_{j=0}^{n} a_{i_k}^j x^j;$$

$P_{i_1 i_2 \ldots i_p}$, probabilité qu'un individu quelconque réponde positivement aux p questions $i_1, i_1, \ldots, i_p$;

$$P_{i_1 i_2 \ldots i_p}=\sum_{j=0}^{np} a_{i_1 i_2 \ldots i_p}^j M_j \qquad (\text{avec } M_0=1);$$

I étant l'ensemble des p indices $(i_1, i_2, \ldots, i_p)$, $a_{i_1 i_2 \ldots i_p}^j$ est le coefficient de x_j dans le développement du produit : $\prod_{i\in I} \sum_{j=0}^{n} a_i^j x^j$. Posons

$$A=\begin{bmatrix} 1 & P_2 & \ldots & P_{246\ldots 2p} \\ P_1 & P_{12} & \ldots & P_{1246\ldots 2p} \\ P_{13} & P_{123} & \ldots & P_{12346\ldots 2p} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ P_{13\ldots(2p-1)} & P_{123\ldots(2p-1)} & \ldots & P_{123456\ldots(2p-1)2p} \end{bmatrix}$$

(la matrice A est dite « ascendante »);

$$B=\begin{bmatrix} 1 & O & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & O \\ a_1^0 & \ldots & a_1^n & O & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & O \\ a_{13}^0 & \ldots & a_{13}^n & \ldots & a_{13}^{2n} & O & \ldots & \ldots & O \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & & & \\ a_{13\ldots(2p-1)}^0 & \ldots & a_{13\ldots(2p-1)}^n & \ldots & a_{13\ldots(2p-1)}^{2n} & \ldots & & & a_{13\ldots(2p-1)}^{np} \end{bmatrix};$$

$$C' = \begin{bmatrix} 1\ O & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & & & & & O \\ a_2^0 & \ldots & a_2^n\, O & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & & & O \\ a_{24}^0 & \ldots & a_{24}^n & \ldots & a_{24}^{2n}\ O & \ldots\ldots & O \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \\ a_{24\ldots 2p}^0 & \ldots & a_{24\ldots 2p}^n & \ldots & a_{24\ldots 2p}^{2n} & \ldots & a_{24\ldots 2p}^{np} \end{bmatrix}$$

(transposée d'une matrice C);

$$M = \begin{bmatrix} 1 & M_1 & \ldots & M_{np} \\ M_1 & M_2 & \ldots & M_{np+1} \\ M_2 & M_3 & \ldots & M_{np+2} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots\ldots \\ M_{np} & M_{np+1} & \ldots & M_{2np} \end{bmatrix}.$$

Pour simplifier les écritures matricielles, nous avons remplacé les indices $i_1, i_2, \ldots, i_p$ par $1, 2, \ldots, p$, les démonstrations effectuées, ne perdant rien de leur généralité.

Relation fondamentale :

$$(1) \qquad A = BMC.$$

La démonstration peut se résumer ainsi : de l'expression de BM en fonction des quantités

$$P^{(q)}_{i_1 i_2 \ldots i_k} = \sum_{j=0}^{nk} a^j_{i_1 i_2 \ldots i_k} M_{j+q}$$

il ressort qu'il suffit d'établir des relations du type

$$(2) \qquad P_{i_1 i_2 \ldots i_k} = \sum_{q=0}^{nl} a^q_{i_1 i_2 \ldots i_l} P^{(q)}_{i_{l+1} \ldots i_k} \qquad (l < k).$$

Pour $l = 1$, considérons

$$R = \sum_{q=0}^{n} a^q_{i_1} P^{(q)}_{i_2 \ldots i_k} = \sum_{q=0}^{n} a^q_{i_1} \sum_{j=0}^{n(k-1)} a^j_{i_2 \ldots i_k} M_{j+q}.$$

On prouve que $R = P_{i_1 i_2 \ldots i_k}$ en intervertissant les deux sommations et en utilisant les expressions ci-dessous déduites de la définition de $a_{i_1 i_2 \ldots i_p}$:

$$(3) \qquad a_{i_1 i_2 \ldots i_p} = \sum_{s=0}^{q} a_i^s a^{q\,s-}_{i_1 i_2 \ldots i_{p-1}} \qquad \text{si} \quad 0 \leqq q \leqq n$$

$$= \sum_{s=0}^{n} a_{i_p}^s a^{q-s}_{i_1 i_2 \ldots i_{p-1}} \qquad \text{si} \quad n+1 \leqq q \leqq n(p-1)$$

$$= \sum_{s=q-n(p-1)}^{n} a_{i_p}^s a^{q-s}_{i_1 i_2 \ldots i_{p-1}} \qquad \text{si} \quad n(p-1)+1 \leqq q \leqq np.$$

La démonstration pour l quelconque se fait par récurrence au moyen d'un raisonnement analogue.

Application : Estimation des moments pour des caractéristiques de degré 1. — 1° *Expression de* M_{2p} *en fonction des* $2p-1$ *premiers moments.* — On déduit de (1) la relation entre les déterminants :

$| A | = | B |.| M |.| C |$, d'où :

$$M_{2p} = \frac{1}{S_{2p}} \left[\frac{| A |}{\prod_{i=1}^{p} (a^1_{2i-1} a^1_{2i})^{p+1-i}} - \sum_{i=p}^{2p-1} M_i S_i \right],$$

S_i étant le cofacteur de l'élément M_i de la dernière ligne de M. (Pour $p = 2$, $M_1 = 0$, $M_2 = 1$, nous retrouvons pour M_4 l'expression donnée par Lazarsfeld.)

2° *Expression de* M_{2p+1} *en fonction de* 2 *p premiers moments.* — Soit A_t la matrice A stratifiée (la $t^{\text{ième}}$ question est le stratificateur).

Nous déduisons de (1) la relation $A_t = \text{BDMC}$, avec

$$D = \begin{bmatrix} a^t_0 a^1_t & \dots & a^n_t & & & 0 \\ & \ddots & & \ddots & & \\ & & \ddots & & \ddots & \\ 0 & & & a^0_t a^1_t & \dots & a^n_t \end{bmatrix}; \qquad M_t = \begin{bmatrix} 1 & M_1 & \dots & M_{np} \\ M_1 & M_2 & \dots & M_{np+1} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ M_{n(p+1)} & M_{n(p+1)+1} & \dots & M_{n(2p+1)} \end{bmatrix}$$

(D a $np + 1$ lignes et $n(p + 1) + 1$ colonnes).

En posant

$$B_t = BD = [\underbrace{B^1_t}_{p+1} \mid \underbrace{B^2_t}_{1}]; \qquad M_t = \left[\begin{array}{c|c} M^1_t & M^3_t \\ \hline M^2_t & M_{2p+1} \end{array}\right] \begin{matrix} \}\, p+1 \\ \}\, 1 \end{matrix}$$

(les blocs de colonnes de M_t ayant respectivement p et 1 colonnes)

et en utilisant la relation $| A | = | B_t M_t |.| C |$, on obtient après calcul

$$M_{2p+1} = \frac{1}{| B^1_t M^1_t + B^2_t M^2_t \mid B^2_t |} \left[\frac{| A_t |}{\prod_{i=1}^{p} (a^1_{2i})^{p+1-i}} - | B^1_t M^1_t + B^2_t M^2_t \mid B^1_t M^3_t | \right].$$

(Pour $p = 1$, $M_1 = 0$, $M_2 = 1$, nous retrouvons pour M_3 l'expression donnée par Lazarsfeld.)

Les éléments de B_t pourront être obtenus numériquement par la formule suivante dont la démonstration se fait par récurrence en utilisant les relations (3) pour $n = 1$:

$$B_t = \underbrace{\left[\begin{array}{c|cc} I_{p-1} & & 0 \\ \hline & 1 & 0 \\ 0 & a^0_{2p-1} & a^1_{2p-1} \end{array}\right]}_{(p+1,\, p+1)} \cdots \underbrace{\left[\begin{array}{c|c} 1 & 0 \\ \hline 0 & \begin{matrix} 1\, a^0_3 a^1_3 & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & a^0_3 a^1_3 \end{matrix} \end{array}\right]}_{(p+1,\, p+1)} \underbrace{\begin{bmatrix} 1\, a^0_1 a^1_1 & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & a^0_1 a^1_1 \end{bmatrix}}_{(p+1,\, p+1)} \underbrace{\begin{bmatrix} a^0_t a^1_t & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & a^0_t a^1_t \end{bmatrix}}_{(p+1,\, p+2)}$$

Extension de la notion de matrice ascendante. — Pour n supérieur à 1, les matrices B et C ne sont plus carrées; nous avons cependant trouvé l'expression d'un moment d'ordre quelconque, mais elle est très compliquée.

Pour simplifier les calculs, nous avons été amené à définir des nouvelles formes de matrices; la dimension de la matrice M étant fixée, nous nous proposons de construire une matrice carrée A_g de même dimension que M, contenant tous les éléments de A et vérifiant la relation :

$$A_g = B_g M C_g,$$

où B_g et C_g sont des matrices carrées contenant respectivement tous les éléments de B et C.

Montrons sur un exemple que de telles matrices existent.

Prenons $p = 3$, $n = 2$ et posons

$$A_g = \begin{bmatrix} 1 & P_2 & P_4 & P_6 & P_{24} & P_{26} & P_{246} \\ P_1 & P_{12} & P_{14} & P_{16} & P_{124} & P_{126} & P_{1246} \\ P_3 & P_{23} & P_{34} & P_{36} & P_{234} & P_{236} & P_{2346} \\ P_5 & P_{25} & P_{45} & P_{56} & P_{245} & P_{256} & P_{2456} \\ P_{13} & P_{123} & P_{134} & P_{136} & P_{1234} & P_{1236} & P_{12346} \\ P_{15} & P_{125} & P_{145} & P_{156} & P_{1245} & P_{1256} & P_{12456} \\ P_{135} & P_{1235} & P_{1345} & P_{1356} & P_{12345} & P_{12356} & P_{123456} \end{bmatrix}; \quad M = \begin{bmatrix} 1 & M_1 & M_2 & M_3 & M_4 & M_5 & M_6 \\ M_1 & M_2 & \dots & \dots & \dots & \dots & M_7 \\ M_2 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ M_3 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ M_4 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ M_5 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ M_6 & M_7 & \dots & \dots & \dots & \dots & M_{12} \end{bmatrix};$$

$$B_g = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ a_1^0 & a_1^1 & a_1^2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ a_3^0 & a_3^1 & a_3^2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ a_5^0 & a_5^1 & a_5^2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ a_{13}^0 & a_{13}^1 & a_{13}^2 & a_{13}^3 & a_{13}^4 & 0 & 0 \\ a_{15}^0 & a_{15}^1 & a_{15}^2 & a_{15}^3 & a_{15}^4 & 0 & 0 \\ a_{135}^0 & a_{135}^1 & a_{135}^2 & a_{135}^3 & a_{135}^4 & a_{135}^5 & a_{135}^6 \end{bmatrix}; \quad C_g = \begin{bmatrix} 1 & a_2^0 & a_4^0 & a_6^0 & a_{24}^0 & a_{26}^0 & a_{246}^0 \\ 0 & a_2^1 & a_4^1 & a_6^1 & a_{24}^1 & a_{26}^1 & a_{246}^1 \\ 0 & a_2^2 & a_4^2 & a_6^2 & a_{24}^2 & a_{26}^2 & a_{246}^2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & a_{24}^3 & a_{36}^3 & a_{246}^3 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & a_{26}^4 & a_{24}^4 & a_{246}^4 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & a_{246}^5 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & a_{246}^6 \end{bmatrix};$$

A_g, B_g, C_g, M vérifient la relation

$$(4) \qquad A_g = B_g M C_g.$$

$2h$ étant le nombre de questions, il sera toujours possible de construire A_g si $2^h \geq np + 1$; une démonstration analogue à celle de (1) montre que la relation (4) est vraie pour n et p quelconques.

L'égalité des déterminants des deux membres de (4) nous permet d'exprimer M_{2p} en fonction des $2p - 1$ premiers moments, mais certains de ceux-ci restent indéterminés si toutes les caractéristiques sont de degré n exactement, il n'est donc pas possible d'en déduire l'estimation explicite de M_{2p}. De ce fait, nous avons été amené à considérer des ensembles de questions ayant des caractéristiques de degrés différents; les résultats obtenus peuvent servir à la résolution des équations de certains modèles non linéaires comme nous l'indiquerons dans une Note ultérieure.

(*) Séance du 9 juin 1965.

[1] LAZARSFELD, *Latent Structure Analysis*, in *Psychology : A study of a Science*, III, 1959, édité par Koch.

[2] W. S. TORGERSON, *Theory and method of Scaling*, J. Wiley, New York, 1958.

(*Laboratoire de Statistique, Faculté des Sciences, 118, route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

MÉCANIQUE ANALYTIQUE. — *Formulation covariante des transformations canoniques dans la théorie des champs à la base du formalisme de Weyl.* Note (*) de M. **Georges Mouchitzky**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Les transformations canoniques en théorie des champs sont données dans la formulation covariante de Weyl, ainsi que les crochets de Lagrange et de Poisson et les invariants intégraux correspondants.

1. *Formalismes de Weyl et de Weiss.* — Le formalisme canonique de la théorie des champs peut être donné dans la formulation covariante, mais seulement à l'aide des surfaces du genre espace dans l'univers de Minkowski ([1]), qui représentent la généralisation des surfaces $t =$ Cte. On peut y utiliser ou quatre coordonnées x^α, ou un scalaire w qui définit les surfaces citées. De cette façon on a obtenu les équations covariantes du champ dans la première formulation par de Donder ([2]) et Weyl ([3]), ainsi que dans la seconde par Juvet ([4]) et Weiss ([5]).

Le point de départ est le principe variationnel d'Hamilton, d'où suivent les équations de Lagrange :

$$(1.1)\qquad \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_i} - \frac{d}{dx^\alpha}\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi_{i,\alpha}} = 0 \qquad \left(\psi_{i,\alpha} = \frac{\partial \psi_i}{\partial x^\alpha}\right).$$

Les équations d'Hamilton sous la forme de Weyl seront

$$(1.2)\qquad \frac{d\pi^{i\alpha}}{dx^\alpha} = -\frac{\delta H}{\delta \psi_i}, \qquad \frac{d\psi_i}{dx^\alpha} = \frac{\delta H}{\delta \pi^{i\alpha}},$$

où à chaque fonction de champ on fait correspondre quatre impulsions, mais si l'on fait un changement convenable des variables, on obtient les équations de Weiss :

$$(1.3)\qquad \frac{d\pi^i}{dw} = -\frac{\delta H'}{\delta \psi_i}, \qquad \frac{d\psi_i}{dw} = \frac{\delta H'}{\delta \pi^i}.$$

2. *Transformations canoniques.* — Les transformations canoniques dans le formalisme de Weyl sont étudiées, mais seulement pour le cas des transformations sous la forme des fonctions avec $c = 1$, par Good ([6]) et Liotta ([7]). Cependant, on ne peut pas considérer corrects la plupart des résultats du premier auteur, spécialement les résultats sur les crochets de Poisson, même au point de vue du calcul. Freistadt ([8]) a introduit les crochets de Poisson sous la forme plus générale, qui donne les équations du « mouvement » et la possibilité pour la quantification du champ.

Définissons ces transformations par

$$(2.1)\qquad \overline{\psi}_i = F_i[\psi_k, \pi^{k\beta}; x^\beta], \qquad \overline{\pi}^{i\alpha} = G^{i\alpha}[\psi_k, \pi^{k\beta}; x^\beta]$$

qui conservent la forme des équations (1.2) et partons de la variation générale d'action, qui en vertu des équations de Lagrange peut être écrite

$$(2.2)\qquad \delta W = \left| \int (\pi^{i\alpha}\,\delta\psi_i - T^\alpha_\beta\,\delta x^\beta)\,d\sigma_\alpha \right|_0^1,$$

où

$$T^{\alpha}_{\beta} = \pi^{i\alpha}\psi_{i,\beta} - \delta^{\alpha}_{\beta}\mathcal{L}, \qquad d\sigma_{\alpha} = n_{\alpha}\, d\sigma. \tag{2.3}$$

Parce que la formule (2.2) est équivalente à la validité des équations du mouvement, à la base des propriétés de celle-ci on obtient la condition nécessaire et suffisante sous la forme

$$\int (\pi^{i\alpha}\,\delta\psi_i - T^{\alpha}_{\beta}\,\delta x^{\beta})\, d\sigma_{\alpha} = \int c(u)\,(\overline{\pi}^{i\alpha}\,\delta\overline{\psi}_i - \overline{T}^{\alpha}_{\beta}\,\delta x^{\beta})\, d\sigma_{\alpha} + \delta G, \tag{2.4}$$

où $c(u)$ est une fonction arbitraire des paramètres u^r.

En posant $G = n_{\alpha}G^{\alpha}$, pour la génératrice du type $G^{\alpha}_{1}[\psi_i, \overline{\pi}^{i\beta}; x^{\beta}]$ on a

$$\pi^{i\alpha} = \frac{\partial G^{\alpha}_{1}}{\partial\psi_i}, \qquad c\overline{\psi}_i = n^{\alpha}n_{\beta}\frac{\partial G^{\beta}_{1}}{\partial\overline{\pi}^{i\alpha}}, \qquad \tilde{c}\overline{K}_{\beta} = K_{\beta} + n_{\alpha}\frac{\partial G^{\alpha}_{1}}{\partial x^{\beta}}, \tag{2.5}$$

avec

$$K_{\beta} = \int T^{\alpha}_{\beta}\, d\sigma_{\alpha}, \tag{2.6}$$

$\tilde{c}$ étant la valeur moyenne de $c(u)$. C'est un système de $(5n+1)$ équations différentielles, qui détermine toutes les variables nouvelles $\overline{\psi}_i$, $\overline{\pi}^{i\alpha}$ et $\overline{K}_{\alpha}$. De même, pour le deuxième type $G^{\alpha}_{2}[\overline{\psi}_i, \pi^{i\beta}; x^{\beta}]$ sera

$$\psi_i = -n^{\alpha}n_{\beta}\frac{\partial G^{\beta}_{2}}{\partial\pi^{i\alpha}}, \qquad c\overline{\pi}^{i\alpha} = -\frac{\partial G^{\alpha}_{2}}{\partial\overline{\psi}_i}, \qquad \tilde{c}\overline{K}_{\beta} = K_{\beta} + n_{\alpha}\frac{\partial G^{\alpha}_{2}}{\partial x^{\beta}}, \tag{2.7}$$

mais les autres types de la génératrice n'existent pas. Si l'on applique ces formules aux transformations infinitésimales, on obtient les relations généralisant celles de mécanique analytique.

3. *Méthode d'Hamilton-Jacobi.* — Effectuons une telle transformation canonique qui annule identiquement la nouvelle fonction d'Hamilton. Dans ce cas les nouvelles variables canoniques sont les constantes du mouvement dans le sens

$$\frac{d\overline{\pi}^{i\alpha}}{dx^{\alpha}} = 0, \qquad \frac{d\overline{\psi}_i}{dx^{\alpha}} = 0. \tag{3.1}$$

et d'après la relation entre K_{β} et $\mathcal{H}$ on conclut que tous les quatre $\overline{K}_{\beta}$ sont identiquement égaux à zéro.

La dernière relation (2.5) devient alors l'équation généralisée d'Hamilton-Jacobi :

$$n_{\alpha}\frac{\partial S^{\alpha}}{\partial x^{\beta}} + K_{\beta}\left[\psi_i, \frac{\partial S^{\alpha}}{\partial\psi_i}; x^{\alpha}\right] = 0. \tag{3.2}$$

et si l'on trouve une intégrale complète, les autres donnent

$$\pi^{i\alpha} = \frac{\partial S^{\alpha}[\psi_i, a^{i\beta}; x^{\beta}]}{\partial\psi_i}, \qquad cb_i = n^{\alpha}n_{\beta}\frac{\partial S^{\beta}[\psi_i, a^{i\beta}; x^{\beta}]}{\partial a^{i\alpha}} \tag{3.3}$$

sous la condition $da^{i\alpha}/dx^{\alpha} = 0$. Ce système détermine toutes les variables canoniques $\psi_i(x^{\beta})$, $\pi^{i\alpha}(x^{\beta})$ et représente le théorème correspondant de Jacobi.

4. *Crochets de Lagrange et de Poisson.* — En partant de la condition (2.4) on peut trouver les conditions nécessaires et suffisantes sous la forme différentielle. Si l'on élimine les $\delta\overline{\psi}_i$ et égalise les coefficients correspondants, on obtient

$$(4.1)\quad \begin{cases} \{\psi_i(x), \psi_j(x')\}_{\overline{\psi},\overline{\pi}} = \{\pi^{i\alpha}(x), \pi^{j\beta}(x')\}_{\overline{\psi},\overline{\pi}} = 0, \\ \{\psi_i(x), \pi^{j\alpha}(x')\}_{\overline{\psi},\overline{\pi}} = \frac{1}{\tilde{c}}\delta^i_j\, \delta_\alpha(x - x'), \end{cases}$$

où le symbole $\{\quad\}$ représente le crochet de Lagrange correspondant, défini par

$$(4.2)\quad \{u(x), v(x')\} = \int \left\{ \frac{\delta\psi_k(x'')}{\delta u(x)} \frac{\delta\pi^{k\alpha}(x'')}{\delta v(x')} - \frac{\delta\psi_k(x'')}{\delta v(x')} \frac{\delta\pi^{k\alpha}(x'')}{\delta u(x)} \right\} d\sigma''_\alpha$$

et

$$(4.3)\quad \delta_\alpha(x - x') = n_\alpha\, \delta(x - x')\,\cdot$$

Si l'on introduit encore le crochet de Poisson

$$(4.4)\quad [u(x), v(x')] = \int \left\{ \frac{\delta u(x)}{\delta\psi_k(x'')} \frac{\delta v(x')}{\delta\pi^{k\alpha}(x'')} - \frac{\delta u(x)}{\delta\pi^{k\alpha}(x'')} \frac{\delta v(x')}{\delta\psi_k(x'')} \right\} d\sigma''^{\alpha},$$

d'un calcul direct on trouve la relation suivante entre eux :

$$(4.5)\quad \int \{u_l(x''), u_i(x)\}\, [u_l(x''), u_j(x')]\, d\sigma'' = \delta^j_i\, \delta(x - x')$$

ainsi que leur invariance au facteur près

$$(4.6)\quad \{u(x), v(x')\}_{\overline{\psi},\overline{\pi}} = \frac{1}{\tilde{c}}\{u(x), v(x')\}_{\psi,\pi}, \quad [u(x), v(x')]_{\psi,\pi} = \tilde{c}[u(x), v(x')]_{\psi,\pi}$$

A l'aide des crochets de Poisson ont peut exprimer les équations du mouvement ([8]) et pour une fonctionnelle quelconque $F[\psi_i, \pi^{i\alpha}; x^{\alpha}]$ on a

$$(4.7)\quad n^{\alpha}(x)\frac{dF}{dx^{\alpha}} = n^{\alpha}(x)\frac{\partial F}{\partial x^{\alpha}} + [F, H].$$

Dans le cas des transformations (2.1) sous la forme des fonctions, la condition (2.4) ainsi que les crochets de Lagrange et de Poisson se réduisent aux intégrands multipliés toujours par n^{α}.

5. *Invariants intégraux.* — On peut définir ici l'espace de phase par un des ensembles suivants :

$$(5.1)\quad (\psi_i(x^{\beta}), \pi^{i\alpha}(x^{\beta})), \quad (\psi_i(x^{\beta}), \pi^{i\alpha}(x^{\beta}); x^{\alpha})$$

avec les axes ordinaires pour x^{α}, le premier type étant un espace fonctionnel. Imaginons dans cet espace un contour L_0 arbitraire, déterminé à l'aide d'un paramètre λ, et les « trajectoires » qui passent à travers chaque point

de L_0, définies comme les suites des ensembles (5.1) quand on change seulement ω. Si l'on intègre la relation (2.2) pour toutes les valeurs ou les formes du paramètre λ, on obtient

$$(5.2) \qquad \mathcal{J} \equiv \oint_{L_0}\int_{\sigma}(\pi^{i\alpha}\,\delta\psi_i - T^{\alpha}_{\beta}\,\delta x^{\beta})\,d\sigma_{\alpha} = \oint_{L_1}\int_{\sigma}(\pi^{i\alpha}\,\delta\psi_i - T^{\alpha}_{\beta}\,\delta x^{\beta})\,d\sigma_{\alpha},$$

où L_1 est un contour quelconque sur le manteau des trajectoires. Cette intégrale représente l'invariant intégral correspondant de Poincaré-Cartan et celui-ci pour $\delta x^{\beta} = 0$ peut être transformé à l'aide du théorème de Stokes en

$$(5.3) \qquad \mathcal{J}_1 \equiv \oint_{L}\int_{\sigma}\pi^{i\alpha}\,\delta\psi_i\,d\sigma_{\alpha} = \int_{S}\int_{\sigma}\delta\pi^{i\alpha}\,\delta\psi_i\,d\sigma_{\alpha}.$$

Quant aux transformations canoniques, en intégrant la condition (2.4) par rapport à λ on obtient immédiatement l'invariance de ces intégrales au facteur près sous la forme

$$(5.4) \qquad \bar{\mathcal{J}} = \frac{1}{c}\,\mathcal{J}.$$

Pour étendre ces résultats aux intégrales d'ordre supérieur, divisons la surface σ à un très grand nombre N de cellules; de cette façon le champ est remplacé par un système à nN degrés de liberté. A chaque valeur de N on peut faire correspondre nN des intégrales de la forme

$$(5.5) \qquad \mathcal{J}_k = \int_{S'}\cdots\int_{S^{(k)}}\int_{\sigma'}\cdots\int_{\sigma^{k)}}\delta\psi_{i_1}(x')\ldots\delta\psi_{i_k}(x^{(k)})\,\delta\pi^{i_1\alpha_1}(x')\ldots\delta\pi^{i_k\alpha_k}(x^{(k)})\,d\sigma_{\alpha_1}\ldots d\sigma_{\alpha_k}$$
$$= \int_{S'}\cdots\int_{S^{k)}}\delta\lambda_1\ldots\delta\lambda_{2k}\int_{\sigma'}\cdots\int_{\sigma^k}\frac{\partial(\psi_{i_1}(x'),\,\ldots,\,\pi^{i_k\alpha_k}(x^{(k)}))}{\partial(\lambda_1,\,\ldots,\,\lambda_{2k})}\,d\sigma_{\alpha_1}\ldots d\sigma_{\alpha_k}.$$

En utilisant la formule correspondante de mécanique analytique ([9]), étendue à ce cas, on réduit cet intégrand aux crochets de Lagrange et l'on obtient

$$(5.6) \qquad \bar{\mathcal{J}}_k = \frac{1}{c^k}\,\mathcal{J}_k \qquad (1 \leq k \leq n\mathrm{N}).$$

Cependant, dans ce formalisme on ne peut pas considérer l'évolution du champ comme une suite de transformations canoniques et le théorème de Liouville n'est pas valable.

(*) Séance du 14 juin 1965.

([1]) P. Weiss, *Proc. Roy. Soc.*, A, 169, 1938, p. 102-119.
([2]) Th de Donder, *Acad. Roy. de Belgique*, Cl. Sc., 15, 1929, p. 150-159.
([3]) H. Weyl, *Phys. Rev.*, 46, 1934, p. 505-508.
([4]) G. Juvet, *Sur une équation aux dérivées fonctionnelles partielles* (*Thèse*, Paris, 1926).
([5]) P. Weiss, *Proc. Roy. Soc.*, A, 156, 1936, p. 192-220.
([6]) R. Good, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 239-243.
([7]) R. Liotta, *Nuovo Cimento*, 3, 1956, p. 438-446.
([8]) H. Freistadt, *Can. J. Phys.*, 37, 1959, p. 5-9.
([9]) A. Mercier, *Principes de Mécanique analytique*, 1955.

(*Faculté des Sciences de Belgrade*, 16, *place des Étudiants*, *Yougoslavie*, et *Collège de France*, 11, *place Marcelin Berthelot*, *Paris*, 5e.)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Convection thermique par un fil fin placé frontalement dans un écoulement pulsé d'air.* Note (*) de MM. **Roger Barriol** et **Jean Gosse**, présentée par M. Léopold Escande.

Pour mesurer la vitesse d'un fluide en écoulement turbulent on utilise l'anémomètre à fil chaud en admettant principalement que le fil convecte à chaque instant comme s'il était environné d'un fluide en mouvement permanent de vitesse égale à la vitesse instantanée. Encore que très discutable [1], l'hypothèse à la base de cette technique de mesure semble justifiée lorsque les fluctuations de vitesse restent très petites comparées à la valeur moyenne. Peut-on la retenir dans le cas d'une variation de vitesse à large amplitude ?

Nous avons étudié le comportement thermique de fils fins chauffés par un courant électrique d'intensité constante et attaqués frontalement par un écoulement pulsé d'air dont l'évolution de la vitesse au cours du temps a été déterminée par une méthode déjà décrite [2].

Les expériences ont été effectuées avec quatre fils dont les diamètres s'échelonnent entre 100 et 2 μ. Les fréquences des pulsations imposées au fluide sont 20 et 50 c/s et la vitesse varie de manière quasi sinusoïdale entre 7 et 22 m/s.

Dans le cas d'un échauffement faible il est possible de déterminer simplement la relation de dépendance de la résistance d'un fil au coefficient de convection thermique. Le calcul permet d'évaluer les échanges de chaleur entre le fil et le fluide uniquement par des mesures électriques.

Le bilan thermique appliqué à un élément du fil, en supposant les sections droites isothermes, s'exprime par l'équation

$$S\lambda\frac{\partial^2\theta}{\partial x^2} - ph\theta + \frac{\rho_0 I^2}{S}(1+\beta\theta) - SC\frac{\partial\theta}{\partial t} = 0 \qquad (1)$$

avec :

I, intensité constante du courant électrique;

θ, différence entre la température locale du fil et la température ambiante du fluide;

S et p, section et périmètre du fil;

ρ_0, résistivité électrique du fil à la température ambiante du fluide;

β, coefficient thermique de la résistivité;

λ, conductivité thermique du fil supposée constante;

c, chaleur volumique du fil;

h, coefficient de convection thermique variable au cours du temps.

L'origine des abscisses x est prise au milieu du fil.

Pour une évolution cyclique du coefficient de convection thermique, de pulsation ω, et représentée par $h = h_0 + h_m e^{i\omega t}$, nous avons évalué la répartition longitudinale de la température du fil de longueur 2 L dont

les extrémités sont maintenues à la température ambiante par des supports massifs [3]. La résistance intantanée du fil est pratiquement la somme :

— d'un terme R résultant de l'effet du coefficient de convection moyen h_0(R_0, valeur de la résistance en l'absence de courant de chauffage) :

$$R = R_0 + \frac{2\rho_0^2 I^2 \beta}{S^2 p h_0 - \rho_0 I^2 \beta S}\left[L - \left(\frac{S^2\lambda}{S p h_0 - \rho_0 I^2 \beta}\right)^{\frac{1}{2}}\right]; \tag{2}$$

— d'un terme R_ω modulation de la résistance du fil à la même fréquence que l'excitation h_ω; la forme complexe trouvée traduit l'existence d'un déphasage entre R_ω et h_ω :

$$R_\omega = \frac{\beta\rho_0}{S} p h_\omega \frac{2C}{AB\gamma_1^2}\left(\frac{1}{\gamma_1} - L\right), \tag{3}$$

avec

$$A = s\lambda, \qquad B = ph_0 - \frac{\rho_0 I^2}{S}\beta, \qquad C = \frac{\rho_0 I^2}{S},$$

$$\gamma_m^2 = \frac{B + iScm}{S} \qquad (m = 1, 2, \ldots, n);$$

— d'un terme $R_{2\omega}$ de modulation harmonique de la fréquence d'excitation :

$$R_{2\omega} = \frac{2\beta\rho_0 (ph_\omega)^2 C}{S^2\lambda AB\gamma_1^2\gamma_2^2}\left(L - \frac{1}{\gamma_2}\right). \tag{4}$$

L'application numérique montre que l'amplitude de $R_{2\omega}$ est très faible vis-à-vis de l'amplitude de R_ω.

Les évolutions harmoniques d'ordre supérieur sont d'amplitude tout à fait négligeable.

En supposant que les échanges thermiques entre le fil et le fluide s'effectuent sans inertie (c'est-à-dire que le coefficient h ne dépend que de la vitesse locale du fluide à chaque instant) il est possible de calculer *a priori* h_0 et h_ω pour un écoulement pulsé de vitesse instantanée connue : En utilisant la relation du coefficient de convection thermique à la vitesse en écoulement permanent [4] on évalue l'évolution des échanges de chaleur en fonction du temps dans le cas d'un écoulement pulsé connu et une décomposition en série de Fourier permet d'atteindre h_0 et h_ω.

A partir de ces valeurs, nous avons déterminé l'accroissement par rapport à R_0 de la résistance moyenne R du fil [équation (2)] et la modulation R_ω [équation (3)]. La comparaison des grandeurs ainsi calculées à celles directement mesurées en écoulement pulsé, nous renseigne sur la validité de l'hypothèse avancée initialement.

Les écarts entre les coefficients de convection thermique moyens h_0 mesurés et calculés dépendent faiblement du diamètre des fils considérés : la valeur trouvée expérimentalement pour des fils de diamètres supérieurs à 50 μ est sensiblement plus importante que celle calculée, soit 2 % environ et dans le cas des fils de plus petits diamètres l'expérience donne au

contraire des résultats plus faibles (1 %); ces différences bien que minimes, ne peuvent être imputées aux erreurs de mesures.

Entre les valeurs mesurées et calculées du coefficient de convection thermique modulé h_ω on note des écarts de l'ordre de 3 % compatibles avec la précision des manipulations et sans corrélation précise avec les diamètres des fils.

En conclusion, il a été possible de vérifier directement l'hypothèse qui constitue la base de l'anémométrie à fil chaud, dans le cas d'écoulements à vitesse fortement modulée : un filament chauffé placé dans un écoulement non permanent convecte en chaque instant comme s'il était placé dans un écoulement permanent de vitesse égale à la vitesse instantanée. On peut encore dire sous une forme plus imagée que la convection thermique est sans mémoire.

(*) Séance du 14 juin 1965.

(1) P. VERNOTTE, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 58.

(2) R. BARRIOL et J. GOSSE, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2956.

(3) R. BARRIOL, *Thèse de Doctorat ès sciences*, 18 février 1965, Nancy.

(4) J. GOSSE, *Journées de la transmission de la chaleur*, I. F. C. E., Paris, 1961.

(*Laboratoire de Mécanique*,
Faculté des Sciences de Nancy et *E. N. S. E. M.*)

AUTOMATIQUE. — *Sur un algorithme de détermination du domaine de stabilité d'un point double d'une récurrence non linéaire du deuxième ordre à variables réelles.* Note (*) de MM. **Igor Gumowski** et **Christian Mira**, transmise par M. Léopold Escande.

Un algorithme, basé sur une extension de certains résultats de Julia et Fatou, est proposé pour la détermination du domaine de stabilité d'un point double (point d'équilibre) d'une récurrence à variables réelles du deuxième ordre.

Le problème de la détermination du domaine de stabilité d'un point double (point d'équilibre) d'une récurrence non linéaire peut être abordé de trois façons différentes :

— Par une méthode indirecte, en étudiant les fonctions V de la deuxième méthode de Ljapunov ([7]). Rappelons que la connaissance d'une fonction V ne permet en général d'établir qu'une partie du domaine de stabilité. La détermination du domaine total de stabilité exige donc l'établissement d'une suite « maximale » des fonctions, V_n, convergeant pour $n \to \infty$ vers la fonction de Ljapunov « maximale » $\overline{V}$, si toutefois le problème admet l'existence d'une telle fonction limite.

— Par une méthode indirecte [([1]), ([3])] en étudiant l'équation fonctionnelle de Schröder associée à la récurrence ([6]), la frontière du domaine étant constituée par les points qui rendent indéterminée dans un certain sens la solution de cette équation.

— Par une méthode directe [([1]), ([2])] en étudiant les propriétés de l'ensemble des points qui constituent la frontière du domaine de stabilité.

Les méthodes indirectes, intéressantes en principe, se heurtent à des difficultés pratiques car on connaît peu de méthodes efficaces permettant la détermination des fonctions $\overline{V}$ ou des solutions des équations de Schröder [([3]) à ([7])].

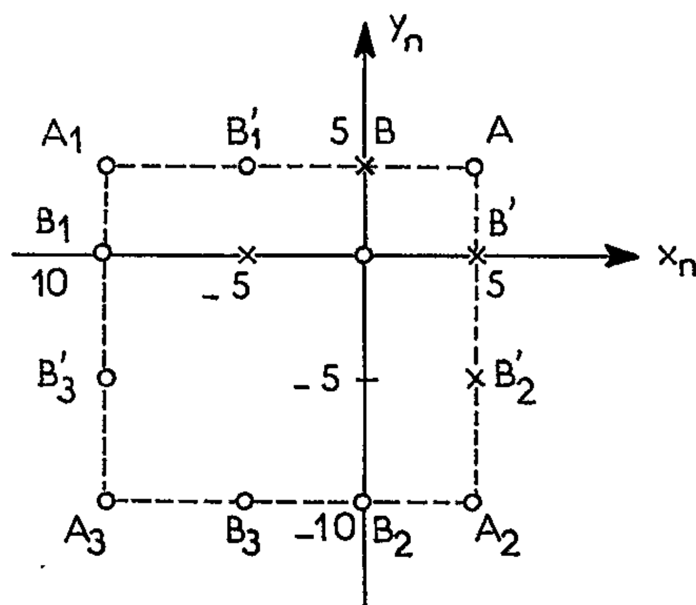
Dans le cas de récurrence rationnelle du premier ordre à variable complexe (ou de récurrence du deuxième ordre à variables réelles dont les fonctions vérifient les conditions de Cauchy-Rieman), Julia et Fatou [([1]), ([2])] ont donné les propriétés de l'ensemble des points qui constituent la frontière du domaine de stabilité d'un point double. Il est évident que, pour des récurrences rationnelles du deuxième ordre à variables réelles

$$(1)\qquad \begin{cases} x_{n+1}=f(x_n, y_n), \\ y_{n+1}=g(x_n, y_n) \end{cases}$$

(f et g étant analytiques dans un domaine des variables suffisamment grand et ne vérifiant pas les conditions de Cauchy-Rieman), l'ensemble des résultats de Julia et Fatou ne pourront être étendus. Ceci s'explique

par la multiplicité des cas possibles dus en particulier au fait que la récurrence (1) possède maintenant deux multiplicurs ([6]) différents [racines de l'équation caractéristique de l'approximation linéaire de (1)].

Cependant, si l'on suppose qu'un point double stable de la récurrence admet un domaine d'attraction fini, simplement connexe, avec frontière répulsive partout continue, et que le domaine immédiat (au sens de Julia) est confondu avec le domaine total de convergence, on retrouve pour la forme (1) une propriété particulière sur laquelle est basée l'algorithme proposé. Cette propriété concerne l'invariance du domaine de stabilité et de sa frontière par rapport à la transformation ponctuelle définie par (1).



Domaine de la stabilité de la récurrence, $x_{n+1} = y_n$, $y_{n+1} = 0{,}5\, x_n + 0{,}1\, x_n^2$.

En tenant compte de ce résultat, la frontière sera constituée :

a. par des points doubles instables ([6]);

b. par des cycles instables d'ordre fini ou infini [ou groupes circulaires selon Julia ([2]), ou points périodiques selon Fatou ([1])], c'est-à-dire par des points vérifiant les relations

$$(2) \qquad x_{n+m} = x_n, \qquad y_{n+m} = y_n \qquad (m = 2, 3, \ldots);$$

c. par les antécédents ([6]) des points doubles et des cycles instables d'ordre fini;

d. par les antécédents et les conséquents des cycles instables d'ordre infini;

e. ou, peut-être aussi, par d'autres points de nature différente.

S'il existe des points doubles instables, ils se trouvent parmi les racines réelles du système algébrique, $x = f(x, y)$, $y = g(x, y)$. De même, les cycles instables d'ordre fini peuvent se déterminer comme les racines réelles du système algébrique défini par (1) et (2).

Quant aux cycles infinis et les points du paragraphe *e*, ils peuvent se trouver par la limite commune d'une suite maximale et minimale auxiliaire.

Les antécédents se trouvent à partir de la relation (1) en exprimant x_n, y_n en fonction de x_{n+1}, y_{n+1}. Les conséquents se trouvent directement à partir de (1). Excepté pour les cycles d'ordre infini et les points du paragraphe *e*, l'algorithme ne comporte que des opérations algébriques simples.

Donnons maintenant quelques exemples simples pour illustrer l'application de l'algorithme, commençant par l'ordre 1.

Exemple 1 : $x_{n+1} = Sx_n + x_n^3$, avec $|S| < 1$.

Cherchant les points doubles, on obtient $\bar{x}_0 = 0$, $\bar{x}_{1,2} = \pm\sqrt{1-S}$; les deux derniers points étant instables, ils constituent la frontière du domaine d'attraction

$$\bar{x}_1 < x < \bar{x}_2 \quad \text{de } \bar{x}_0.$$

Exemple 2 : $x_{n+1} = Sx_n + x_n^2$, avec $|S| < 1$.

Les points doubles sont $\bar{x}_0 = 0$ (stable), $x_1 = 1 - S$ (instable). Pour déterminer la frontière du domaine d'attraction de $\bar{x}_0$ il suffit de trouver un autre point qui, dans ce cas, est l'antécédent de $\bar{x}_1$ différent de x_1. En effet,

$$\bar{x}_2 = \frac{1}{2}\left[-S + \sqrt{S^2 + 4(1-S)}\right] = -1.$$

Exemple 3 : $x_{n+1} = Sx_n - x_n^3$, avec $|S| < 1$.

Il n'y a qu'un point double réel $\bar{x}_0 = 0$ (stable). Pour déterminer la frontière, cherchons les cycles d'ordre 2 [$m = 2$ dans (2)]. Ils sont donnés par les racines de l'équation

$$x = S[Sx - x^3] - [Sx - x^3]^3.$$

Excluant $\bar{x} = 0$, on peut vérifier que les deux racines réelles de plus petit module sont :

$$\bar{x}_{1,2} = \pm\sqrt{1+S}.$$

Le domaine d'attraction de $\bar{x}_0$ est donc

$$-\sqrt{1+s} < x < +\sqrt{1+s}.$$

Exemple 4 : $x_{n+1} = y_n$, $y_{n+1} = 0{,}5\,x_n + 0{,}1\,x_n^2$.

Les points doubles sont 0 ($x = 0$, $y = 0$) (stable) et A($x_1 = 5$, $y_1 = 5$) (instable). Ce dernier point est donc sur la frontière. Ses antécédents sont donnés par :

$$2x_n = -5 \pm \sqrt{25 + 40y_{n+1}}, \qquad y_n = x_{n+1}.$$

Les antécédents de A sont A_1 ($x = -10$, $y = 5$), A_2 ($x = 5$, $y = -10$) et A_3($x = \pm 10$, $y = -10$).

Les cycles d'ordre 2 sont donnés par

$$x = 0{,}5x + 0{,}1x^2, \qquad y = 0{,}5y + 0{,}1y^2,$$

d'où l'on tire les points de la frontière B ($x = 0$, $y = 5$) et B′ ($x = 5$, $y = 0$).

Les antécédents de B sont $B_1(x = -10,\ y = 0)$, $B_2(x = 0,\ y = -10)$ et $B_3(x = -5,\ y = -10)$.

Les antécédents de B′ sont $B'_1(x = -5,\ y = +5)$, $B'_2(x = 5,\ y = -5)$ et $B'_3(x = -10,\ y = -5)$.

Connaissant ces points, on peut facilement vérifier que le domaine de stabilité de l'origine est constitué par l'intérieur du carré représenté sur la figure et que tous les points situés sur la frontière possèdent des conséquents également situés sur cette frontière.

Dans une Note ultérieure, nous exposerons l'adaptation de l'algorithme ci-dessus à un calcul par machine arithmétique et nous étudierons des exemples plus complexes.

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) FATOU, *Bull. Soc. Math. Fr.*, 47, 1919, p. 161-271; 48, 1920, p. 33-94 et 208-314.

(2) G. JULIA, *J. Math. pures et appl.*, 8e série, 1, 1918, p. 47-245.

(3) C. MIRA, *Méthode de détermination du domaine de stabilité asymptotique d'un point double d'une récurrence non linéaire* (Congrès d'Automatique théorique, Paris, 4-7 mai 1965).

(4) I. GUMOWSKI et C. MIRA, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2952.

(5) *Ibid.*

(6) P. MONTEL, *Leçons sur les récurrences et leurs applications*, Gauthier-Villars, Paris.

(7) HAHN, *Théorie et Application de la Méthode directe de Ljapunov* (*Erg. Math.*, 22, Springer, 1959).

(*Laboratoire de Génie électrique,
2, rue Camichel, Toulouse, Haute-Garonne
et Université Laval, Québec, Canada.*)

STATISTIQUE STELLAIRE. — *Sur la résolution de l'équation intégrale d'Ambarzumian.* Note (*) de M. **Saliou Touré**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Considérons l'équation intégrale

$$\text{(E)} \qquad g(\mathrm{R}, l, b) = \iint_{\Sigma} f(u, v, w)\, d\sigma,$$

l'intégration étant étendue au plan (Σ) d'équation

$$u \cos l \cos b + v \sin l \cos b + w \sin b - \mathrm{R} = 0.$$

Ambarzumian ([1]) donne sans démonstration la formule de résolution

$$f(u, v, w) = -\frac{1}{8\pi^2}\frac{1}{\mathrm{R}}\frac{d}{d\mathrm{R}}\int_0^{\infty}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} g(\mathrm{R} + u\cos l \cos b + v \sin l \cos b + w \sin b,\, l,\, b) \cos b\, dl\, db\, d\mathrm{R}.$$

Nous allons résoudre l'équation (E) en appliquant la méthode des fonctions caractéristiques utilisée par M. Nahon ([2]) pour le problème plan correspondant

$$g(\mathrm{R}, \alpha) = \int_{\mathrm{D}} f(u, v)\, ds,$$

où D est la droite d'équation

$$u \cos\alpha + v \sin\alpha - \mathrm{R} = 0.$$

Dans le cas du plan, la solution est

$$f(u, v) = -\frac{1}{\pi}\int_0^{\infty} \frac{\mathrm{G}'_{\mathrm{R}}(\mathrm{R}, u, v)\, d\mathrm{R}}{\mathrm{R}},$$

avec

$$\mathrm{G}(\mathrm{R}, u, v) = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} g(\mathrm{R} + u\cos\alpha + v\sin\alpha,\, \alpha)\, d\alpha.$$

Nous allons voir que, dans le cas présent, il faut considérer la fonction

$$\mathrm{G}(\mathrm{R}, u, v, w) = \frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi}\int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} g[\mathrm{R} + u\cos l\cos b + v\sin l\cos b + w\sin b,\, l,\, b] \cos b\, dl\, db$$

et nous démontrerons la relation

$$f(u, v, w) = -\frac{1}{2\pi}\mathrm{G}''_{\mathrm{R}^2}(0, u, v, w).$$

Le calcul repose sur les deux lemmes suivants que nous donnons sans démonstration :

Lemme 1. — *Soient* $\Phi(\xi, \eta, \zeta)$ *et* $\varphi(t, l, b)$ *les transformées de Fourier des fonctions* f *et* g *respectivement*

$$\Phi(\xi, \eta, \zeta) = \iiint f(u, v, w)\, e^{i(u\xi + v\eta + w\zeta)}\, du\, dv\, dw,$$

$$\varphi(t, l, b) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\mathrm{R}, l, b)\, e^{it\mathrm{R}}\, d\mathrm{R}.$$

On a

$$\Phi(t\cos l\cos b,\ t\sin l\cos b,\ t\sin b) = \varphi(t, l, b).$$

Lemme 2. — *Pour* u, v, w *fixés, la fonction* $\mathrm{R} \to \mathrm{G}(\mathrm{R}, u, v, w)$ *est paire.*

Nous renvoyons à (3) pour la démonstration de ces deux lemmes.

Démontrons alors la proposition suivante :

Proposition. — *La solution de l'équation intégrale* (E) *est donnée par*

$$f(u, v, w) = -\frac{1}{2\pi}\mathrm{G}''_{\mathrm{R}^2}(0, u, v, w)$$
$$= -\frac{1}{8\pi^2}\int_0^{2\pi}\int_{-\frac{\pi}{2}}^{+\frac{\pi}{2}} g''_{\mathrm{R}^2}(u\cos l\cos b + v\sin l\cos b + w\sin b, l, b)\cos b\, dl\, db.$$

Démonstration. — Appelons $\Phi(\xi, \eta, \zeta)$ la transformée de Fourier de la fonction $f(u, v, w)$ et $\varphi(t, l, b)$ la transformée de Fourier de $g(\mathrm{R}, l, b)$ pour l et b fixés.

La formule d'inversion de Fourier donne

$$f(u, v, w) = \frac{1}{(2\pi)^3}\iiint \Phi(\xi, \eta, \zeta)\, e^{-i(u\xi + v\eta + w\zeta)}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta.$$

Faisons le changement de variables

$$\xi = t\cos l\cos b, \qquad \eta = t\sin l\cos b, \qquad \zeta = t\sin b.$$

On obtient

$$f(u, v, w) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int_0^{\infty}\int_0^{2\pi}\int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} t^2\Phi(.,.,.)\, e^{-it(u\cos l\cos b + v\sin l\cos b + w\sin b)}\cos b\, dt\, dl\, ds$$
$$= \frac{1}{2\pi^2}\int_0^{\infty} t^2\psi(t, u, v, w)\, dt,$$

où

$$\psi(t, u, v, w) = \frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi}\int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}}\Phi(.,.,.)\, e^{-it(u\cos l\cos b + v\sin l\cos b + w\sin b)}\cos b\, dl\, db.$$

En utilisant le lemme 1 et le fait que la transformation de Fourier change la translation en multiplication par une exponentielle, on aura successivement

$$\begin{aligned}&\Phi(.,.,.)\, e^{-it(u\cos l\cos b+v\sin l\cos b+w\sin b)}\\&=\varphi(t, l, b)\, e^{-it(u\cos l\cos b+v\sin l\cos b+w\sin b)}\\&=\int_{-\infty}^{\infty} g(\mathrm{R}+u\cos l\cos b+v\sin l\cos b+w\sin b, l, b)\, e^{it\mathrm{R}}\, d\mathrm{R}.\end{aligned}$$

Il en résulte, en changeant l'ordre des intégrations, que

$$\psi(t, u, v, w)=\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{G}(\mathrm{R}, u, v, w)\, e^{it\mathrm{R}}\, d\mathrm{R}.$$

D'où, la fonction $t\to\psi(t, u, v, w)$ étant paire (c'est la transformée de Fourier d'une fonction paire)

$$\mathrm{G}(\mathrm{R}, u, v, w)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\psi(t, u, v, w)\, e^{-it\mathrm{R}}\, dt=\frac{1}{\pi}\int_{0}^{\infty}\psi(t, u, v, w)\cos t\mathrm{R}\, dt.$$

Dérivons deux fois $\mathrm{G}(\mathrm{R}, u, v, w)$ par rapport à R, puis faisons $\mathrm{R}=0$; nous obtenons

$$\frac{1}{\pi}\int_{0}^{\infty} t^2\psi(t, u, v, w)\, dt=-\mathrm{G}''_{\mathrm{R}^2}(0, u, v, w).$$

Il suffit de remplacer $1/\pi\int_{0}^{\infty} t^2\psi(t, u, v, w)\, dt$ par sa valeur dans l'expression de $f(u, v, w)$ pour avoir

$$f(u, v, w)=-\frac{1}{2\pi}\mathrm{G}''_{\mathrm{R}^2}(0, u, v, w).$$

(*) Séance du 14 juin 1965.

(1) V. Ambarzumian, *On the derivation of the frequency function of space velocities of the stars from the observed radial velocities* (*Monthly Notices*, 96, 1936).

(2) F. Nahon, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 462.

(3) S. Touré, *Sur une équation intégrale de Statistique stellaire* (*Thèse de 3e cycle*, Paris, à paraître).

(*Laboratoire de Mécanique théorique, Faculté des Sciences, Besançon, Doubs.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Sur les objets bleus quasi stellaires aux latitudes galactiques élevées.* Note (*) de M. **Fritz Zwicky**, présentée par M. André Lallemand.

Parmi les objets bleus de très faible luminosité apparente observés dans le halo galactique, doit se trouver une proportion appréciable de galaxies compactes et de radiosources quasi stellaires.

En 1939, j'ai entrepris, au moyen du télescope Schmidt de 18 pouces du mont Palomar, une recherche d'étoiles bleues faibles dans une aire de 400 degrés carrés autour du Pôle galactique Nord. Cette recherche, poussée jusqu'à la limite de magnitude photographique apparente $m_p = 15{,}0$, a fourni 32 objets, qu'on nomme maintenant les étoiles Humason-Zwicky ([1]), de HZ 17 à HZ 48.

Des observations spectroscopiques ultérieures de tous ces objets par M. L. Humason, ont d'ailleurs révélé que HZ 46 est une galaxie dotée d'une vitesse de récession conventionnelle de 13 400 km/s. Sur des photographies directes obtenues au télescope de 100 pouces, HZ 46 apparaît aussi comme une galaxie de dimensions apparentes non stellaires.

Mon collaborateur J. Feige ([2]) et plus tard W. J. Luyten et G. Haro ([3]) ont trouvé avec le télescope Schmidt de 48 pouces et d'autres grands instruments : plus de 10 000 objets stellaires bleus dans de vastes régions autour des deux pôles galactiques, les magnitudes apparentes de ces objets allant jusqu'à $m_p = 19{,}0$ pour les plus faibles. Dans le cadre de mes découvertes de galaxies compactes ([4]), dont bon nombre sont très bleues, j'ai suggéré, en août 1964, à l'Assemblée générale de l'U. A. I. à Hambourg et spécialement au Symposium de Strasbourg sur les étoiles bleues faibles et sur les étoiles du halo ([5]), l'idée que de nombreux objets Haro-Luyten se trouveraient être des galaxies bleues compactes, soit très petites en diamètres absolus, soit très lointaines, ou bien les noyaux visibles quasi stellaires de radiosources (dites radiosources quasi stellaires). Parmi les vérifications variées de cette suggestion, — il y en a déjà qui peuvent être déduites de mes propres observations de galaxies très compactes, — l'une des plus récentes, faite par mon ancien collaborateur, Jacques Berger de l'Institut d'Astrophysique de Paris, est particulièrement frappante. Berger a remarqué que la radiosource quasi stellaire 3 C 9 est identique à l'objet Luyten-Haro PHL 2871 ([3]). Selon M. Schmidt ([6]) le décalage vers le rouge de 3 C 9 est $\Delta\lambda/\lambda = 2{,}01$; c'est le plus grand qui ait été publié jusqu'à présent.

Quant à la nature générale des objets bleus quasi stellaires aux hautes latitudes galactiques, il est désormais certain qu'on trouvera parmi eux des étoiles pygmées bleues, des naines blanches, des sous-naines, des étoiles de la branche horizontale bleue et des étoiles de la série principale,

ainsi que des galaxies bleues compactes et des radiosources quasi stellaires bleues.

Il sera de la plus grande importance pour comprendre la distribution et l'évolution de la matière dans l'Univers, de déterminer statistiquement l'abondance relative des divers types d'objets galactiques et extragalactiques mentionnés ci-dessus parmi les objets bleus quasi stellaires des hautes latitudes galactiques. Le fait (7) que le rapport du nombre des étoiles bleues à celui des étoiles rouges ait été trouvé croissant, au-delà de la 19e magnitude, dans les recensements faits avec le télescope de 200 pouces au Pôle galactique Nord, traduit l'importance de la contribution des galaxies bleues compactes très éloignées.

Ajoutons que la différenciation entre étoiles et galaxies compactes d'autres couleurs devient maintenant impérative. Cette différenciation se fera le plus aisément au moyen de réseaux objectifs transparents de dimension maximale associés aux grands télescopes.

(*) Séance du 14 juin 1965.

(1) M. L. Humason et F. Zwicky, *Astroph. J.*, 105, 1946, p. 399.
(2) J. Feige, *Astroph. J.*, 129, 1959, p. 600-601.
(3) G. Haro et W. J. Luyten, *Boletin de Los Observatories Tonanzintla y Tacubaya*, 3, no 22, 1952, p. 37-117.
(4) F. Zwicky, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2240; *Astroph. J.*, 140, 1964, p. 1467-1471.
(5) *Proceedings of the Strasbourg Symposium* (sous presse) à University of Minnesotta, Minneapolis, Minn. U. S. A.
(6) M. Schmidt, *Astroph. J.*, 141, 1965, p. 1295-1300.
(7) F. Zwicky, *Morphological Astronomy*, Springer Verlag, Berlin, 1957, p. 161.

(*Observatoire du mont Palomar, Californie U.S.A.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Le rayonnement corpusculaire des naines rouges à éruptions*. Note (*) de Mme **Marie-Claire Lortet-Zuckermann**, présentée par M. André Lallemand.

S'il existe un nuage de matière interstellaire assez dense au voisinage d'une naine rouge, les atomes d'hydrogène peuvent être excités et ionisés par le rayonnement corpusculaire émis au cours d'une éruption de l'étoile. Une estimation préliminaire montre que, dans certaines conditions, la raie H_α pourrait être juste assez intense pour être observable.

Les éruptions des naines rouges de type UV Cet s'accompagnent certainement d'un rayonnement corpusculaire intense. La question est de savoir si ce rayonnement peut être mis en évidence.

1. Intensité du rayonnement corpusculaire. — L'éruption d'une naine rouge produit dans le domaine optique une énergie environ 10^3 fois supérieure à celle d'une forte éruption solaire, donc $E_{opt} \simeq 10^{35}$ ergs. L'énergie émise sous forme de rayonnement corpusculaire est probablement du même ordre : $E_{corp} \simeq 10^{35}$ ergs. Si les éruptions se produisent en moyenne toutes les 30 h, l'intensité du rayonnement corpusculaire est en moyenne $W = 10^{30}$ ergs/s.

On obtient un ordre de grandeur concordant en prenant comme point de comparaison le rayonnement corpusculaire continu d'une étoile de type T Tau. En adoptant d'après Kuhi (¹) $\Delta\mathfrak{M} = 3.10^{-8}$, $\mathfrak{M}_\odot/\text{an} = 2.10^{18}$ g/s et $v = 150$ km/s, on trouve que l'énergie cinétique emportée par les particules en 1 s est $W = 6.10^{32}$ ergs/s. On peut s'attendre que l'émission corpusculaire d'une étoile de type UV Cet soit nettement moins intense, donc de l'ordre de 10^{29} à 10^{30} ergs/s.

Nous adoptons dans la suite $W = 10^{30}$ ergs/s.

2. Effets du rayonnement corpusculaire sur la matière interstellaire. — Nous n'étudions ici que l'effet des protons de moyenne énergie (ε entre 0,01 et 10 MeV), c'est-à-dire des protons capables d'être arrêtés dans un nuage de matière interstellaire. Ce problème a déjà été traité (²) dans le cas de la matière interstellaire soumise au rayonnement cosmique. Dans le cas d'un nuage voisin d'une étoile de type UV Cet, le flux de protons de moyenne énergie peut être beaucoup plus intense, par exemple 1000 fois plus intense.

1° *Domaine d'influence des protons rapides*. — Soit un faisceau de protons monoénergétiques d'énergie ε_0 arrivant dans un nuage d'hydrogène neutre de densité n (H). Les protons perdent progressivement leur énergie, qui est utilisée à l'ionisation, l'excitation et le chauffage du nuage.

On définit le pouvoir stoppant $s(\varepsilon)$ du nuage pour le faisceau, comme la perte moyenne d'énergie par particule du faisceau, par centimètre parcouru, dans un milieu de densité unité. La fonction $s(\varepsilon)$ est tabulée

dans (3). On en déduit la distance l_1 sur laquelle le proton (ou l'atome) est arrêté

$$l_1 = \frac{1}{n(\mathrm{H})} \int_0^{\varepsilon_0} \frac{d\varepsilon}{s(\varepsilon)}$$

et le temps t_1 au bout duquel le proton est arrêté. En ordre de grandeur, nous utiliserons la distance

$$l = \frac{1}{n(\mathrm{H})} \frac{\varepsilon_0}{s(\varepsilon_0)}$$

et le temps de relaxation

$$t = \frac{l}{v(\varepsilon_0)},$$

où $v(\varepsilon_0)$ est la vitesse initiale du proton.

La distance l et le temps t sont inversement proportionnels à la densité n (H). Le tableau I donne leurs valeurs en fonction de l'énergie ε_0 du proton incident, pour une densité assez élevée $n(\mathrm{H}) = 10^4$.

2° *Taux de production des quanta* H_α. — Nous ferons les hypothèses suivantes :

a. Le rayonnement corpusculaire est isotrope, continu et réparti uniformément dans le nuage;

b. Le nuage émissif est opaque dans les raies de Lyman et transparent dans les raies de Balmer.

L'hypothèse d'isotropie est justifiée pour les protons d'énergie moyenne considérés ici, par comparaison aux éruptions solaires. Il est naturel de considérer que le rayonnement corpusculaire est continu, car les temps de relaxation (tableau I) sont toujours beaucoup plus grands que l'intervalle de temps séparant deux éruptions de l'étoile. L'hypothèse *b* est justifiée *a posteriori*.

TABLEAU I.

log ε (MeV)...	$\bar{2}$,00.	$\bar{2}$,50.	$\bar{1}$,00.	$\bar{1}$,50.	0,00.	0,50.	1,00.
$s(\varepsilon)$ (1)...	3,29	6,09	6,06	2,73	1,16	0,456	0,2 (2)
l (cm)....	3.10^{14}	$5,2.10^{14}$	$1,65.10^{15}$	$1,16.10^{16}$	$8.6.10^{16}$	$6,9.10^{17}$	5.10^{18} (2)
t (s)......	$2,2.10^{6}$	$2,1.10^{6}$	$3,8.10^{6}$	$1,5.10^{7}$	$6,4.10^{7}$	$2,8.10^{8}$	$1,15.10^{9}$ (2)

(1) $s(\varepsilon)$ en 10^{-15} eV.cm².

(2) $s(\varepsilon)$ a été extrapolé dans cette colonne.

Le nombre de quanta H_α produits par centimètre cube et par seconde est (2)

$$q(\mathrm{H}_\alpha) = n(\mathrm{H})\, j(\varepsilon)\, \mathrm{Q}(\varepsilon, \mathrm{H}_\alpha),$$

où $j(\varepsilon)$ est le flux de particules rapides d'énergie ε par centimètre carré, et $\mathrm{Q}(\varepsilon, \mathrm{H}_\alpha)$, tabulé dans (2), est une section efficace pour les excitations et ionisations suivies de l'émission de H_α. L'énergie totale perdue par le faisceau par centimètre cube et par seconde est

$$n(\mathrm{H})\, j(\varepsilon)\, s(\varepsilon).$$

Le rendement de l'émission en H_α, rapport de l'énergie rayonnée en H_α à l'énergie totale reçue est

$$r(H_\alpha) = 1,89 \frac{H(\varepsilon, H_\alpha)}{s(\varepsilon)}$$

en exprimant toutes les énergies en électrovolts.

Dans le domaine $0,1 < \varepsilon(\text{MeV}) < 10$ et $10^2 < T_e < 10^4$ (T_e, température électronique), le rendement varie peu. Nous adopterons $r(H_\alpha) = 1/50$.

3° *Conditions d'observation.* — Pour qu'une nébulosité émissive soit observable, il faut :

a. que sa luminance B dans la raie choisie soit suffisante, par exemple $B > 10^{-7}$ ergs/cm^2.s en H_α [4];

b. que ses dimensions angulaires et sa distance angulaire à l'étoile, vues de la Terre, ne soient ni trop petites, ni trop grandes.

Les calculs ont été faits dans deux cas schématiques.

Cas 1 : Nuage sphérique entourant l'étoile.

Cas 2 : Le nuage se trouve à la distance r de l'étoile et présente au rayonnement de l'étoile une surface S.

Le rayonnement corpusculaire est absorbé dans un volume de l'ordre de $(4/3)\,\pi l^3$ (cas 1) ou $S\,l$ (cas 2). On supposera $S > l^2$.

La luminance en H_α est :

Cas 1 :

$$B = \frac{1}{50} \frac{W}{4\pi^2 l^2} \prec n^2(H) \frac{s^2(\varepsilon)}{\varepsilon^2} W.$$

Cas 2 :

$$B_s = \frac{1}{50} \frac{W}{24\pi^2 r^2} \prec \frac{W}{r^2}$$

(luminance en un point de la surface S).

La luminance B_l de la nébulosité vue par la tranche peut être beaucoup plus grande si $S \gg l^2$:

$$B_l \simeq \frac{\sqrt{S}}{l} B_s \prec n(H) \sqrt{S} \frac{s(\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{W}{r^2}.$$

Le tableau II donne les brillances prévues et les dimensions angulaires des régions émissives, dans le cas d'une étoile située à 10 parsecs de la Terre, pour $W = 10^{30}$ ergs/s, $n(H) = 10^4$, $r = S^{1/2} = 0,1$ pc.

TABLEAU II.

	ε (MeV).....	0,01.	0,1.	1.	10.
Cas 1.	B.............	$5,5.10^{-3}$	2.10^{-4}	7.10^{-7}	2.10^{-11}
	$\frac{1}{d}$.............	$2''$	$11''$	$9'$	$10°$
Cas 2.	B_1.............	1.10^{-6}	2.10^{-7}	$3,5.10^{-9}$	–
	B_s.............	1.10^{-9}	1.10^{-9}	1.10^{-9}	–
	$\frac{S^{\frac{1}{2}}}{d}$.............	$33'$	$33'$	$33'$	–

3. Conclusion. — Les luminances prévues (tableau II) sont faibles et à la limite des possibilités d'observation. Les nuages émissifs ne sont peut-être détectables que pour les étoiles proches, très actives, situées au voisinage immédiat de matière interstellaire dense (à moins de $r = 0,1$ pc).

Cependant l'intensité du rayonnement corpusculaire a peut-être été sous-estimée. La découverte d'un phénomène associé aux éruptions et ayant un temps de relaxation de quelques mois serait de la plus haute importance : en effet, on disposerait là d'un outil remarquable pour rechercher, pour les étoiles de type UV Cet, l'existence et éventuellement la période d'un cycle d'activité analogue au cycle solaire.

(*) Séance du 31 mai 1965.

(1) L. V. Kuhi, *Appl. J.*, 140, 1964, p. 1409.

(2) S. Hayakawa, S. Nishimura et K. Takayanagi, *Publ. Astr. Soc. Japan*, 13, 1961, p. 184.

(3) A. Dalgarno et G. W. Griffing, *Proc. Roy. Soc. London*, A, 232, 1955, p. 423.

(4) Ce nombre est à peu près la limite de détectabilité avec un interféromètre monté au télescope de 40 cm de l'Observatoire de Haute-Provence.

(*Institut d'Astrophysique,*
98 *bis, boulevard Arago, Paris,* 14e.)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Modèle cinétique pour l'établissement des lois de la conduction de la chaleur et de la viscosité en théorie de la relativité.* Note (*) de M. **Charles Marle**, présentée par M. André Lichnerowicz.

1. *Introduction.* — Dans une Note précédente [1] nous avons indiqué une expression du tenseur d'impulsion-énergie $T^{\alpha\beta}$ d'un gaz visqueux conducteur de la chaleur :

$$T^{\alpha\beta} = m\int_\Omega \nu(x, u)\, u^\alpha u^\beta\, d\Omega = \left(\rho + \frac{p}{c^2}\right) U^\alpha U^\beta - \frac{1}{c^2}(p g^{\alpha\beta} + \theta^{\alpha\beta}) + \frac{1}{c^3}(U^\alpha Q^\beta + U^\beta Q^\alpha),$$

$$N U^\alpha = \int_\Omega \nu(x, u)\, u^\alpha\, d\Omega; \qquad r = Nm, \text{ densité matérielle propre.}$$

(m masse des particules, supposées toutes identiques et n'ayant que des degrés de liberté de translation; ν fonction de distribution des vitesses; U^α vecteur vitesse unitaire; Q^α vecteur flux de chaleur; $\theta^{\alpha\beta}$ tenseur des contraintes de viscosité; ρ masse volumique du fluide; p pression; Ω sphère unité). Les conditions suivantes sont imposées :

$$U^\alpha U_\alpha = 1; \qquad \theta^{\alpha\beta} = \theta^{\beta\alpha}; \qquad \theta^{\alpha\beta} U_\beta = 0; \qquad Q^\alpha U_\alpha = 0.$$

Nous allons établir les expressions de Q^α et $\theta^{\alpha\beta}$ au moyen des dérivées des quantités telles que vitesse, pression, température,... qui décrivent l'état du gaz. Nous utiliserons un modèle cinétique relativiste, analogue au modèle classique du libre parcours, car la généralisation relativiste de l'équation de Boltzmann présente de sérieuses difficultés. Nous raisonnerons en relativité restreinte, mais l'adaptation à la relativité générale serait immédiate.

2. *Description du modèle cinétique.* — L'état du gaz est décrit par la fonction de distribution des vitesses $\nu(x, u)$. Nous introduisons une autre fonction de distribution $\nu_M(x, u)$, qui est une fonction de distribution de Maxwell « tangente » à la fonction de distribution vraie $\nu(x, u)$. Les relations exactes qui lient $\nu(x, u)$ et $\nu_M(x, u)$ seront précisées plus loin. Les quantités telles que pression p, masse volumique ρ, vecteur vitesse unitaire U^α, température T, etc. seront indicées par la lettre M lorsqu'elles sont calculées à partir de la fonction de distribution $\nu_M(x, u)$. Rappelons l'expression de la fonction de distribution de Maxwell, donnée par Synge [2] :

$$\nu_M(x, u) = \frac{N_M}{4\pi} \frac{\xi_M}{K_2(\xi_M)} e^{-\xi\, U_M^\gamma u_\gamma},$$

avec $\xi_M = (mc^2/kT_M)$, k étant la constante de Boltzmann. K_2 est la fonction de Kelvin d'indice 2.

Nous faisons les deux hypothèses : — Le temps propre qui s'est écoulé pour une particule depuis sa dernière collision, est distribué suivant une loi de probabilité de Poisson de valeur moyenne τ_M. — Immédiatement après une collision, une particule a une vitesse dont la probabilité est

donnée par la fonction de distribution de Maxwell $\nu_M(x, u)$ du point et de l'instant de la collision. Remarquons que τ_M est un paramètre fonction des variables thermodynamiques locales, dont il n'est pas nécessaire de préciser ici l'expression. Ces hypothèses conduisent à

$$\nu(x^\alpha, u^\beta) = \int_0^\infty e^{-\frac{\tau}{\tau_M}} \nu_M(x^\alpha - c\tau_M u^\alpha, u^\beta) \frac{d\tau}{\tau_M}. \tag{1}$$

A partir de cette expression on obtient

$$u^\alpha \partial_\alpha \nu = \frac{1}{c\tau_M}(\nu_M - \nu). \tag{2}$$

Le premier membre de cette équation est identique au premier membre de l'équation de Boltzmann; quant au second membre, il représente l'écart entre ν et ν_M, et tient lieu de l'opérateur de collisions de l'équation de Boltzmann. Une équation identique a déjà été utilisée par Bhatnagar, Gross et Krook ([3]) en théorie cinétique non relativiste.

3. *Les conditions de conservation.* — L'équation (2) doit assurer la conservation du nombre de particules, et de l'impulsion-énergie. Cela permet de préciser les relations liant $\nu(x, u)$ et $\nu_M(x, u)$:

$$\int_\Omega \nu\, d\Omega = \int_\Omega \nu_M\, d\Omega; \qquad N_M U_M^\alpha = \int_\Omega \nu_M u^\alpha\, d\Omega = \int_\Omega \nu u^\alpha\, d\Omega = NU^\alpha$$

et par conséquent $N_M = N$, $r_M = N_M m = r$, $U_M^\alpha = U^\alpha$.

On a là cinq relations pour déterminer les cinq paramètres dont dépend ν_M. Remarquons que $\rho_M \neq \rho$, et par conséquent $p_M \neq p$, $T_M \neq T$.

4. *Expression du tenseur d'impulsion-énergie.* — Nous calculerons seulement les termes d'ordre 0 et 1 en τ_M. On trouve :

$$T^{\alpha\beta} = T_M^{\alpha\beta} - mc\tau_M \partial_\gamma M_M^{\alpha\beta\gamma} + mc^2\tau_M^2\, \partial_{\gamma\delta} M^{\alpha\beta\gamma\delta},$$

$$T_M^{\alpha\beta} = m\int_\Omega \nu_M u^\alpha u^\beta\, d\Omega; \qquad M_M^{\alpha\beta\gamma} = \int_\Omega \nu_M u^\alpha u^\beta u^\gamma\, d\Omega; \qquad M^{\alpha\beta\gamma\delta} = \int_\Omega \nu u^\alpha u^\beta u^\gamma u^\delta\, d\Omega,$$

$$T_M^{\alpha\beta} = \frac{Nm}{K_2(\xi_M)}\left[K_3(\xi_M) U^\alpha U^\beta - \frac{K_2(\xi_M)}{\xi_M} g^{\alpha\beta}\right],$$

$$M_M^{\alpha\beta\gamma} = \frac{N}{K_2(\xi_M)}\left[K_4(\xi_M) U^\alpha U^\beta U^\gamma - \frac{K_3(\xi_M)}{\xi_M}(g^{\alpha\beta}U^\gamma + g^{\beta\gamma}U^\alpha + g^{\alpha\gamma}U^\beta)\right].$$

5. *Expression du flux de chaleur et du tenseur des contraintes de viscosité.* — On doit d'abord calculer $\rho - \rho_M$, $T - T_M$, $p - p_M$. On peut dans le résultat remplacer ξ_M par ξ car cela n'altère pas les termes du premier ordre en τ_M :

$$\rho - \rho_M = -mc\tau_M\left[3NU^\gamma \partial_\gamma \frac{K_3(\xi)}{\xi K_2(\xi)} + 2N\frac{K_3(\xi)}{\xi K_2(\xi)} \partial_\gamma U^\gamma\right] + \ldots,$$

$$\frac{rk}{mc^2}(T - T_M) = \frac{\rho - \rho_M}{\xi^2\left[\frac{K_4(\xi)}{K_2(\xi)} - \frac{K_3(\xi)}{\xi K_2(\xi)} - \left(\frac{K_3(\xi)}{K_2(\xi)}\right)^2\right] - 1} + \ldots,$$

$$p - p_M = Nk(T - T_M).$$

Dans le cas de vitesses V petites auprès de c, $\rho - \rho_M$, $T - T_M$ et $p - p_M$ sont d'ordre 4, 2 et 2 respectivement en V/c.

On trouve (le signe $\sim$ indique l'égalité à des termes d'ordre $\geqq 2$ en τ_M près) :

$$\frac{1}{c^3}Q^\alpha \sim mNc\tau_M\left[(g^{\alpha\gamma}-U^\alpha U^\gamma)\frac{1}{\xi}\partial_\gamma\frac{K_3(\xi)}{K_2(\xi)}-\left(1+5\frac{K_3(\xi)}{\xi K_2(\xi)}-\left(\frac{K_3(\xi)}{K_2(\xi)}\right)^2\right)U^\gamma\partial_\gamma U^\alpha\right],$$

$$\frac{1}{c^2}\theta^{\alpha\beta}\sim\frac{K_3(\xi)\,mNc\tau_M}{\xi K_2(\xi)}\left[\frac{(g^{\alpha\beta}-U^\alpha U^\beta)\,\partial_\gamma U^\gamma}{\xi^2\left(1+5\frac{K_3(\xi)}{\xi K_2(\xi)}-\left(\frac{K_3(\xi)}{K_2(\xi)}\right)^2\right)-1}-(g^{\alpha\lambda}-U^\alpha U^\lambda)(g^{\beta\mu}-U^\beta U^\mu)(\partial_\lambda U_\mu+\partial_\mu U_\lambda)\right]$$
$$-mNc\tau_M\left[\xi\left[\frac{K_4(\xi)}{K_2(\xi)}-\left(\frac{K_3(\xi)}{K_2(\xi)}\right)^2\right]\times\left[1-\frac{3}{\xi^2\left(1+5\frac{K_3(\xi)}{\xi K_2(\xi)}-\left(\frac{K_3(\xi)}{K_2(\xi)}\right)^2\right)-1}\right]+\frac{K_3(\xi)}{K_2(\xi)}\right]\times(g^{\alpha\beta}-U^\alpha U^\beta)U^\gamma\partial_\gamma\left(\frac{1}{\xi}\right).$$

Le premier terme du flux de chaleur Q^α est proportionnel à la projection sur l'espace du gradient de température, puisque $K_3(\xi)/K_2(\xi)$ n'est fonction que de la température ($\xi = mc^2/kT$). Incidemment, $K_3(\xi)/K_2(\xi)$ n'est autre que l'indice du fluide $f = 1 + (i/c^2)$ (i enthalpie spécifique) qui, comme l'a montré Lichnerowicz, apparaît constamment en hydrodynamique relativiste ([4]). De même, les premiers termes de l'expression de $\theta^{\alpha\beta}$ généralisent de façon naturelle les relations classiques entre tenseur des contraintes et tenseur des vitesses de déformation. Mais on voit qu'il existe des termes supplémentaires, proportionnels aux projections sur les lignes de courant, respectivement du gradient de vitesse (dans Q^α) et du gradient de température (dans $\theta^{\alpha\beta}$). Ces termes disparaissent dans le cas où les vitesses V d'agitation thermique sont petites auprès de c : un développement limité donne en effet :

$$Q^i = \frac{5}{2}\frac{Nk^2T}{m}\tau_M g^{ik}\partial_k T - \frac{1}{c^2}\frac{5}{2}\frac{Nk^2T^2}{m}\tau_M\frac{dV^i}{dt}+\ldots,$$

$$\theta^{ij}=\frac{2}{3}NkT\tau_M g^{ij}\partial_k V^k - NkT\tau_M(g^{ik}\partial_k V^j + g^{jk}\partial_k V^i)-\frac{1}{c^2}\frac{5}{2}\frac{Nk^2}{m}\tau_M g^{ij}T\frac{dT}{dt}.$$

On retrouve les expressions de forme connue pour la conductivité thermique et les deux coefficients de viscosité λ et μ, ceux-ci vérifiant la relation de Stokes $3\lambda + 2\mu = 0$, à condition de remplacer τ_M par l'expression $(A/N\sigma^2)\left(\sqrt{m/kT}\right)$, A étant une constante numérique, σ le diamètre des molécules.

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) C. Marle, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6300.

(2) J. L. Synge, *The relativistic gas*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1957, Chapitre IV, § 14.

(3) P. L. Bhatnagar, E. P. Gross et M. Krook, *Phys. Rev.*, 94, n° 3, 1954, p. 511.

(4) A. Lichnerowicz, Cours sur l'hydrodynamique relativiste professé au Collège de France en 1964-1965.

(*Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Neutrinos et champ électromagnétique singulier.* Note (*) de Mme **Françoise Moret-Bailly**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Les champs de 1-spineurs de type positif ou négatif décrivant des neutrinos ont un vecteur courant associé isotrope. Deux de ces champs spinoriels, convenablement choisis, permettent de construire un champ tensoriel ayant les propriétés du champ électromagnétique pur singulier.

1.*a*. Soit V_4 un espace-temps courbe. La variété V_4 est supposée globalement hyperbolique et admet une *structure spinorielle* ([1]). Soit $\{\gamma_\alpha\} = \{\gamma_\alpha{}^a{}_b\}$ ([2]) un système de matrices de Dirac vérifiant

$$\gamma_\alpha \gamma_\beta + \gamma_\beta \gamma_\alpha = -2 g_{\alpha\beta}\, e.$$

Il est commode d'adopter ici un système K de matrices, ayant leurs blocs diagonaux nuls ([3]). On désigne par $\mathcal{S}_x$ l'espace des 1-spineurs $\psi = (\psi^a)$ contravariants en x, par $\mathcal{S}'_x$ celui des 1-spineurs $\varphi = (\varphi_a)$ covariants. Nous notons $\mathcal{C}$ *la conjugaison de charge*, application antilinéaire de $\mathcal{S}_x$ sur lui-même définie ici par $\psi \to \mathcal{C}\psi = \gamma^2 \psi^*$ ([4]). L'adjonction de Dirac, application antilinéaire de $\mathcal{S}_x$ sur $\mathcal{S}'_x$ est définie par $\psi \to \overline{\psi} = i\tilde{\psi}\gamma^0$. Le 1-1-spineur $\xi = i\gamma^0\gamma^1\gamma^2\gamma^3$ exprimé dans le système K est réel et diagonal.

b. A un champ de 1-spineurs, nous associons le vecteur courant $\vec{J}$ et le vecteur de spin $\vec{A}$ de composantes

$$J^\alpha(\psi) = i\overline{\psi}\gamma^\alpha\psi, \qquad A^\alpha(\psi) = i\overline{\psi}\xi\gamma^\alpha\psi.$$

ainsi que les deux invariants

$$S = \overline{\psi}\psi, \qquad Q = i\overline{\psi}\xi\psi.$$

On démontre que ([5])

$$J^\alpha J_\alpha = -A^\alpha A_\alpha = S^2 + Q^2.$$

Il en résulte que $\vec{J}$ et $\vec{A}$ *sont isotropes si et seulement si* S *et* Q *sont nuls.*

c. Soit $\mathcal{B}$ l'automorphisme de $\mathcal{S}_x$ défini par

$$\mathcal{B}: \quad \psi \to \xi\psi,$$

$\mathcal{B}$ a pour valeurs propres ± 1 et $\mathcal{S}_x$ peut être décomposé en somme directe $\mathcal{S}_{x+} \oplus \mathcal{S}_{x-}$ de sous-espaces propres de $\mathcal{B}$ de dimension 2. Un élément $\psi_+ \in \mathcal{S}_{x+}$ (resp. $\psi_+ \in \mathcal{S}_{x-}$) est appelé spineur positif (resp. négatif) ([1]). Dans le système K les expressions de ψ_+ et ψ_- sont

$$\psi_+ = \begin{pmatrix} \psi^1 \\ \psi^2 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \qquad \psi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \psi^3 \\ \psi^4 \end{pmatrix}$$

Si l'on pose

$$S_+ = \overline{\psi}_+ \psi_+, \qquad Q_+ = \overline{\psi}_+ \zeta \psi_+ = \psi_+ \psi_+,$$

$\overline{\psi}_+$ étant un spineur de type négatif on constate que $S_+ = Q_+ = 0$. Donc le vecteur courant $\vec{J}_+$ associé à ψ_+ vérifie

$$J^{\alpha}_+ J_{\alpha +} = (S_+)^2 + (Q_+)^2 = 0.$$

Le vecteur $\vec{J}_+$ *est isotrope*; il en est de même de $\vec{J}_-$ et des vecteurs $\vec{A}_+$ et $\vec{A}_-$ obtenus en décomposant $\vec{A}$, selon les types positif et négatif.

On vérifie en outre que

$$\vec{A}_+ = -\vec{J}_+, \qquad \vec{A}_- = \vec{J}_-,$$

c'est-à-dire que $\vec{A}$ et $\vec{J}$ sont de sens contraires pour les neutrinos et de même sens pour les antineutrinos.

2.*a*. Par produit tensoriel d'un 1-spineur contravariant par un 1-spineur covariant on obtient un 2-spineur de type 1.1. *Soit* Φ *le* 2-*spineur ainsi construit à partir de* ψ_+ et de $\overline{\mathcal{C}\psi_+}$

$$\Phi = \psi_+ \otimes \overline{\mathcal{C}\psi_+}.$$

Dans le système K, Φ s'écrit explicitement

$$\Phi = \begin{pmatrix} -\psi^1\psi^2 & (\psi^1)^2 & 0 & 0 \\ -(\psi^2)^2 & \psi^1\psi^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Nous interprétons Φ comme correspondant au résultat de la fusion de ν_e défini par le spineur ψ_+ avec $\bar{\nu}_e$ défini par $\mathcal{C}\psi_+$ [6].

Le module des 2-spineurs sur l'anneau des fonctions à valeurs complexes de V_4 et l'algèbre extérieure des formes à valeurs complexes de V_4 sont isomorphes en tant que modules. Donc Φ admet une expression unique de la forme

$$\Phi = \sum_{p=0}^{4} \frac{1}{p!} \gamma^{\rho_1} \ldots \gamma^{\rho_p} \alpha^{(p)}_{\rho_1 \ldots \rho_p}$$

où les $\alpha^{(p)}$ sont des p-formes complexes. On constate ici que ces formes sont nulles, à l'exception de la 2-forme qu'on notera $\mathcal{F}_{\alpha\beta}$. Il reste donc

$$\Phi = \frac{1}{2} \gamma^{\alpha} \gamma^{\beta} \mathcal{F}_{\alpha\beta},$$

on trouve dans le système K

$$\mathcal{F}_{10} = -\frac{1}{4}[(\psi^1)^2 - (\psi^2)^2], \qquad \mathcal{F}_{23} = \frac{i}{4}[(\psi^1)^2 - (\psi^2)^2],$$

$$\mathcal{F}_{20} = \frac{i}{4}[(\psi^1)^2 + (\psi^2)^2], \qquad \mathcal{F}_{31} = -\frac{1}{4}[(\psi^1)^2 + (\psi^2)^2],$$

$$\mathcal{F}_{30} = \frac{1}{2}\psi^1\psi^2, \qquad \mathcal{F}_{12} = -\frac{i}{2}\psi^1\psi^2.$$

b. L'étude algébrique de la forme complexe $\mathcal{F}$ conduit aux résultats suivants : Soit $^*\mathcal{F}$ le tenseur-adjoint complexe de $\mathcal{F}$. Il est lié à $\mathcal{F}$ par la relation

$$^*\mathcal{F} = i\mathcal{F}.$$

En outre, on démontre que

$$\mathcal{F}_{\alpha\beta}\,\mathcal{F}^{\alpha\beta} = 0, \qquad \mathcal{F}_{\alpha\beta}\,{}^*\mathcal{F}^{\alpha\beta} = 0.$$

Ces propriétés font de $\mathcal{F}$ *une forme complexe singulière* (7).

L'étude de la partie réelle F de $\mathcal{F}$ montre que $F_{\alpha\beta}F^{\alpha\beta} = 0$ et que $F_{\alpha\beta}{}^*F^{\alpha\beta} = 0$, F *est également une forme singulière.*

c. Soient P et $\overline{P}$ les opérateurs différentiels sur les 2-spineurs (8) définis par

$$P\Phi = \gamma^\alpha \nabla_\alpha \Phi, \qquad \overline{P}\Phi = -\nabla_\alpha \Phi \gamma^\alpha.$$

Les opérateurs différentiation extérieure et codifférentiation sur les formes, sont notés respectivement d et δ.

De

$$\Phi = \frac{1}{2}\gamma^\alpha \gamma^\beta \mathcal{F}_{\alpha\beta}$$

il est aisé de déduire les identités :

$$P\Phi = \frac{1}{6}\gamma^\alpha\gamma^\beta\gamma^\gamma (d\mathcal{F})_{\alpha\beta\gamma} + \gamma^\alpha (\delta\mathcal{F})_\alpha,$$

$$\overline{P}\Phi = -\frac{1}{6}\gamma^\alpha\gamma^\beta\gamma^\gamma (d\mathcal{F})_{\alpha\beta\gamma} + \gamma^\alpha (\delta\mathcal{F})_\alpha.$$

Nous astreindrons Φ à satisfaire (9) *l'équation de champ*

$$(P + \overline{P})\Phi = 0.$$

On en déduit immédiatement $\delta\mathcal{F} = 0$. D'autre part, puisque $^*\mathcal{F} = i\mathcal{F}$, l'équation $\delta\mathcal{F} = 0$ entraîne $d\mathcal{F} = 0$. La forme $\mathcal{F}$ satisfait donc aux équations de Maxwell.

Le champ ainsi construit a les propriétés *d'un champ électromagnétique pur singulier complexe.* Plus précisément la relation $^*\mathcal{F} = i\mathcal{F}$ permet d'affirmer qu'il est *polarisé circulairement à droite* (7).

d. Considérons les vecteurs courants associés aux spineurs ψ_+ et $\mathcal{C}\psi_+$. Ces vecteurs $\vec{J}_+$ sont isotropes et confondus. Soit d'autre part le vecteur de Poynting $\vec{l}$ associé à la partie réelle F de $\mathcal{F}$ et défini par $F_{\alpha\beta}l^\beta = 0$, $^*F_{\alpha\beta}l^\beta = 0$.

On vérifie que $\vec{l}$ est colinéaire à $\vec{J}_+$.

e. Si l'on construit le spineur Φ à partir des spineurs $\mathcal{C}\psi_-$ et ψ_- correspondant respectivement à ν_μ et $\bar{\nu}_\mu$, les résultats sont rigoureusement identiques aux précédents. Par contre le champ $\mathcal{F}$ résultant de la fusion, *dans l'ordre, d'un antineutrino avec le neutrino correspondant,* est un champ électromagnétique singulier polarisé circulairement *à gauche.*

A partir des champs spinoriels décrivant un neutrino et son antiparticule nous avons construit une 2-forme complexe. L'étude algébrique et différentielle de cette 2-forme a permis de l'identifier à un champ électromagnétique pur singulier et polarisé circulairement à droite ou à gauche suivant l'ordre adopté dans le produit tensoriel initial.

(*) Séance du 14 juin 1965.

(1) A. LICHNEROWICZ et F. MORET-BAILLY, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3542, dont nous conservons sensiblement les notations.

(2) Les indices grecs ou tensoriels prennent les valeurs 0, 1, 2, 3; les indices latins ou spinoriels les valeurs 1, 2, 3, 4.

(3)
$$\gamma^0 = i\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \qquad \gamma^1 = i\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$
$$\gamma^2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \qquad \gamma^3 = i\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

(4) On note * la conjuguée complexe d'une matrice, $\sim$ son adjointe.

(5) R. PENNEY, *J. Math. Phys.*, 5, n° 11, p. 1657.

(6) ν_e désigne le neutrino couplé à l'électron, ν_μ le neutrino couplé au muon.

(7) L. MARIOT, *Rendiconti di Mathematica*, (1-2), 18, 1959, p. 178-266.

(8) Nous utilisons la connexion spinorielle dite canonique correspondant à la connexion riemannienne de V_4. Soit ∇ l'opérateur de dérivation covariante correspondant.

(9) A. LICHNEROWICZ, *Bull. Soc. math. Fr.*, 92, 1964, p. 75 à 100.

(*Faculté des Sciences, 2, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Théorie des récentes expériences de Charles Goillot en termes du tenseur asymétrique d'impulsion-énergie de Maxwell-Minkowski.* Note (*) de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Minkowski (1) a déduit des équations de Maxwell l'identité

$$f^l_{(1)} + f^l_{(2)} = \partial_j \mathcal{M}^{lj}, \tag{1}$$

avec, B^{ij}, H^{ij} et j_k désignant l'induction magnétique-champ électrique, le champ magnétique-induction électrique et la densité de courant-charge ($i, j, k, l = 1, 2, 3, 4$; $x^4 = ict$, unités mixtes de Heaviside)

$$f^l_{(1)} = B^{lk} j_k, \qquad f^l_{(2)} = \frac{1}{4}(B^{kl}\partial^l H_{kl} - H_{kl}\partial^l B^{k'}), \tag{2}$$

$$\mathcal{M}^{lj} = -B^{lk} H^j{}_k + \frac{1}{4} B^{k'} H_{kl}\, \delta^{lj}; \tag{3}$$

$f^l_{(1)}$ est la densité de force de Lorentz, $f^l_{(2)}$ celle appliquée aux corps polarisés par les champs inhomogènes.

L'intégrale quadruple de (1), étendue à un domaine limité par deux états successifs du genre espace $\mathcal{C}_1$ et $\mathcal{C}_2$ d'une portion $\mathcal{C}$ de matière chargée et polarisée, et par la paroi du genre temps $\mathfrak{T}$ engendrée par le contour de $\mathcal{C}$, s'écrit

$$c\iiiint (f^l_{(1)} + f^l_{(2)})\, dx\, dy\, dz\, dt + \iiint_{\mathfrak{T}} \mathcal{M}^{lj}\, du_j = \iiint_{\mathcal{C}_2 - \mathcal{C}_1} \mathcal{M}^{lj}\, du_j; \tag{4}$$

on a transformé l'intégrale du second membre en intégrale triple, fait passer au premier membre la contribution de $\mathfrak{T}$ (orientée dans le sens entrant) et orienté $\mathcal{C}_1$ et $\mathcal{C}_2$ dans le même sens; sur $\mathfrak{T}$, **ds** désignant l'élément d'aire contour de $\mathcal{C}$, les trois composantes spatiales de du_j sont de la forme $ds_\alpha\, dt (\alpha = 1, 2, 3)$; l'intégrale triple correspondante représente donc l'impulsion-énergie liée aux tensions de Maxwell.

Il faut remarquer que l'*identité* (1) ne distingue pas entre forces extérieurement appliquées à la portion de matière $\mathcal{C}$ et forces intérieures à $\mathcal{C}$; le second membre de (4), qui représente *formellement* la variation de l'impulsion-énergie contenue dans $\mathcal{C}$, peut donc comprendre une partie *cinétique* ou *patente* liée aux *forces extérieures* et une partie *potentielle* ou *latente* liée aux *forces intérieures*, la justification du rôle opérationnel des secondes résultant (nous allons le montrer) et du résultat expérimental de Charles Goillot (2) et de la théorie que nous allons en donner.

2. Une autre remarque est nécessaire avant que nous discutions l'expérience de Charles Goillot.

Pour envoyer une brève impulsion de courant d'intensité i dans une boucle de fil reliant deux bornes A et B, les électrons allant de A vers B,

on peut émettre le signal, soit de A, soit de B, toute autre solution s'obtenant par superposition de ces deux cas purs. On aura respectivement une onde de compression ou de dépression d'électrons, transportant une charge négative ou positive, et engendrant, à côté du champ magnétique tangentiel H_0, un champ électrique radial E_r centripète ou centrifuge. De plus, le long d'une portion de fil rectiligne [cas de l'expérience ([2])], il y aura des « gradients » $\partial_z H_0$ et $\partial_z E_r$ des champs; on a noté r, θ, z les coordonnées cylindriques adaptées.

Supposons idéalement que le signal se propage sans déformation à une vitesse $v = \beta c$, $\beta < 1$, dans la portion de fil rectiligne, ses grandeurs étant donc fonctions de $vt \pm z$; q désignant la densité linéaire de charge qui apparaît, l'équation de continuité, compte tenu de ce que $q = 0$ pour $i = 0$, donne

$$q = \pm \beta^{-1} i; \tag{5}$$

comme le signal, très court dans le temps, est très long dans l'espace, on pourra calculer les valeurs maximales E_{max} et H_{max} de E_r et H_0 par la formule du fil rectiligne indéfini

$$E_{max} = \pm \beta^{-1} H_{max} = (2\pi r)^{-1} q_{max}. \tag{6}$$

Dans l'expérience de Ch. Goillot, le signal commandant le basculement du magnétisme et de l'un des deux types purs susdits; l'accord numérique entre le résultat expérimental et la théorie que nous allons donner s'obtient en faisant $\beta = 0{,}05$.

3. L'expérience de Ch. Goillot ([2]) fait apparaître une impulsion de recul du corps d'épreuve liée au basculement de son magnétisme. En admettant que la théorie de ce fait est contenue dans les formules (1) à (4) et le commentaire qui les suit, on peut tirer d'emblée l'importante conclusion qu'une impulsion-énergie potentielle, associée à des forces intérieures, figure au premier membre de (4). En effet, puisque, dans le corps d'épreuve $\mathbf{D} = \mathbf{E} = 0$ en deux instants t_1 et t_2 antérieur et postérieur au passage du signal, le second membre de (4) s'écrit alors

$$\Delta_{t_2-t_1} P_z = c^{-1} \iiint_{t_2-t_1} [D \wedge B]_z \, dx \, dy \, dz = 0; \tag{7}$$

expression qui, nous l'avons dit, peut contenir une impulsion cinétique ou patente et une impulsion potentielle ou latente; comme l'expérience montre que l'impulsion cinétique est non nulle, il faut nécessairement qu'elle soit compensée par une impulsion potentielle, que nous allons, en effet, mettre en évidence.

A cette fin, nous schématiserons le processus réel en l'imaginant comme la succession de trois phases distinctes (étant bien entendu que la théorie serait également possible, mais plus compliquée, si l'on voulait tenir compte d'un chevauchement de ces trois phases) : I, passage du front

avant de l'onde-signal; II, basculement du magnétisme; III, passage du front arrière de l'onde-signal. Appelons τ_1 et τ_2 les instants séparant les phases I, II et II, III.

Notant M le module de l'intensité d'aimantation M_0 du corps d'épreuve tubulaire de rayon moyen r_0, hauteur a et épaisseur b, et introduisant le flux d'induction

(8) $$\Phi = \mathrm{M}ab,$$

le second membre de (4), calculé entre les instants τ_1 et τ_2, s'écrit

(9) $$\Delta_{\tau_2-\tau_1}\mathrm{P}_z \equiv \Delta_{\mathrm{II}}\mathrm{P}_z = -(\Delta_{\mathrm{I}}+\Delta_{\mathrm{III}})\mathrm{P}_z = c^{-1}4\pi r_0 \Phi\, \mathrm{E}_{\max}.$$

Je dis que $(\Delta_{\mathrm{I}}+\Delta_{\mathrm{III}})\mathrm{P}_z$ *représente une variation d'impulsion cinétique ou patente et* $\Delta_{\mathrm{II}}\mathrm{P}_z$ *une variation d'impulsion potentielle ou latente.* Pour le voir, il faut rechercher les termes correspondants au premier membre de (4).

Pendant le passage des fronts avant et arrière du signal, $\partial_z \mathbf{H} \neq 0$, et comme, dans les phases I et III, les sens de $\partial_z \mathbf{H}$ et de $\mathbf{M}$ sont opposés ($\mathbf{H}$ et $\mathbf{M}$ étant colinéaires) les densités de force f_z sont de même signe. De ce chef, et compte tenu de ce que $\partial_z = v^{-1}\partial_t$, le corps d'épreuve reçoit une impulsion pondéromotrice patente

(10) $$(\Delta_{\mathrm{I}}+\Delta_{\mathrm{III}})\mathrm{P}_z = 2\pi r_0 \Phi \int \partial_z \mathrm{H}\, dt = v^{-1}4\pi r_0 \Phi\, \mathrm{H}_{\max}$$

qui, compte tenu de (6), égale (9) changée de signe.

Pendant le basculement du magnétisme, les tensions de Maxwell induisent des forces intérieures auxquelles correspond formellement l'impulsion

(11) $$\Delta_{\mathrm{II}}\mathrm{P}_z = \iiint \left\{ \mathrm{E}_z \mathbf{D}.\mathbf{ds} + \mathrm{H}_z \mathbf{B}.\mathbf{ds} - \frac{1}{2}(\mathbf{E}.\mathbf{D}+\mathbf{B}.\mathbf{H})\, ds_z \right\} dt;$$

dans notre cas, la contribution non nulle provient du premier terme du second membre et, dans celui-ci, du champ électrique induit par le basculement du magnétisme, qui est tel que

(12) $$\mathrm{E}_z = -c^{-1}\partial_t \mathrm{A}_z, \qquad c\int \mathrm{E}_z\, dt = \Delta \mathrm{A}_z = 2\mathrm{M}r;$$

ce champ, d'origine intérieure, est appliqué à la charge superficielle induite dans le corps d'épreuve par celle du fil soit, sur les cylindres intérieur et extérieur de rayons r_i et r_e,

(13) $$\iint_i \mathbf{D}.\mathbf{ds} = 2\pi r_i a\, \mathrm{E}_{\max}, \qquad \iint_e \mathbf{D}.\mathbf{ds} = 2\pi r_e a\, \mathrm{E}_{\max}.$$

En portant (12) et (13) dans (11) on vérifie l'égalité de (11) avec (9). Le point important est que, compte tenu de ce qu'on vient de dire, $\Delta_{\mathrm{II}}\mathrm{P}_z$ est une impulsion *potentielle* ou *latente*, n'imprimant au corps d'épreuve ni force ni accélération.

La précédente théorie rend donc compte du fait expérimental mis en évidence par Ch. Goillot en disant que, dans la formule

(14) $$(\Delta_{\text{I}}+\Delta_{\text{II}}+\Delta_{\text{III}})\,P_z=0,$$

$(\Delta_{\text{I}}+\Delta_{\text{III}})P_z$ *est une impulsion cinétique et* $\Delta_{\text{II}}P_z$ *une impulsion potentielle.*

L'aspect « révolutionnaire » de cette conclusion apparaît lorsqu'on calcule l'impulsion imprimée par le basculement du magnétisme au fil axial chargé. Tout élément de ce fil, porteur d'une charge globale $q\,dl$, subit de ce fait une impulsion *patente* $-c^{-1}q\,dl\,\Delta\mathbf{A}$ (elle est responsable notamment de la force contre-électromotrice d'induction). Or, on a par ailleurs l'identité

(15) $$\Delta\Phi=\oint\Delta\mathbf{A}.\mathbf{dl}.$$

Comme, dans l'expérience de Ch. Goillot, la quasi-totalité de l'intégrale (15) provient de la portion de fil rectiligne voisine du corps d'épreuve, nous trouvons que l'impulsion *patente* appliquée au fil chargé par le basculement du magnétisme est

(16) $$\Delta P_z=-2c^{-1}q\Phi,$$

soit précisément, compte tenu de (6) et (9), $-\Delta_{\text{II}}P_z$.

4. Conclusions. — *Le résultat expérimental de Ch. Goillot* ([2]), *interprété au moyen de la précédente théorie, montre que le basculement du magnétisme du corps d'épreuve induit une impulsion pondéromotrice* patente $-\Delta_{\text{II}}P_z$ *dans le fil axial (alors chargé), et une impulsion* potentielle *ou* latente $+\Delta_{\text{II}}P_z$ *dans le corps d'épreuve lui-même.*

La conservation de l'impulsion totale est ainsi respectée; le fait non classique est la nécessité (expérimentalement prouvée et théoriquement justifiée) d'introduire la notion d'une *impulsion potentielle*. Il est clair, en effet, que *cette interprétation est incompatible avec une application triviale du principe de l'action et de la réaction*, le fil axial subissant une force ou une accélération et le corps d'épreuve n'en subissant pas (durant la phase II de basculement du magnétisme).

Finalement, le phénomène « révolutionnaire » mis en évidence expérimentale par Ch. Goillot ([2]) s'explique, selon nous, en terme de l'asymétrie du tenseur d'impulsion-énergie de Maxwell-Minkowski plutôt que de celle du tenseur de Tetrode comme nous l'avions d'abord pensé ([3]). La portée de la conclusion générale ne s'en trouve pas diminuée, car l'un et l'autre de ces tenseurs doivent figurer comme termes de sources dans l'équation de la gravitation d'Einstein, alors nécessairement généralisée sous une forme asymétrique.

(*) Séance du 14 juin 1965.

([1]) H. Minkowski, *Math. Ann.*, 68, 1910, p. 472; *voir* form. (91), p. 511.
([2]) Ch. Goillot, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 861 et 2181.
([3]) O. Costa de Beauregard, *Cahiers de Physique*, 13, 1959, p. 200 et 16, 1962, p. 153; *Phys Rev.*, 129, 1963, p. 466.

(Institut Henri Poincaré, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Les expériences de Magyar et Mandel et le dualisme onde-corpuscule.* Note (*) de M. **João Andrade e Silva**, présentée par M. Louis de Broglie.

A partir d'une analyse des expériences d'interférences de Magyar et Mandel on montre que, du point de vue de l'École de Copenhague, la fonction d'onde doit être regardée comme une simple représentation de notre connaissance possible de l'état du système. On utilise cette conception pour interpréter le « paradoxe du chat » de Schrödinger et l'expérience « à résultat négatif » de Renninger.

Magyar et Mandel ([1]) ont été les premiers à démontrer expérimentalement la possibilité d'obtenir des figures d'interférence en utilisant des sources lumineuses indépendantes. Ils ont utilisé pour cela deux lasers à rubis qui envoient de la lumière sur deux miroirs semi-transparents, disposés de telle façon que les faisceaux transmis arrivent sur un dispositif de coïncidences tandis que les faisceaux réfléchis aillent se superposer dans une région R de l'espace. Un système d'enregistrement de l'intensité lumineuse en R, déclenché par le dispositif de coïncidences, permet alors d'y observer des franges d'interférence.

La possibilité de faire interférer deux trains d'ondes indépendants s'accorde parfaitement avec la théorie électromagnétique classique, dont les prévisions statistiques dans ce domaine se sont toujours avérées exactes. Il n'y a donc aucune raison de croire que c'est le dispositif de coïncidences qui est responsable de la corrélation observée, alors qu'il n'est là que pour pallier l'émission discontinue et aléatoire des paquets d'ondes par le laser à rubis. Ce dispositif deviendrait superflu si les trains d'ondes étaient très longs ou si l'on pouvait disposer d'un assez grand nombre d'enregistrements successifs de courte durée.

Il s'agit donc de comprendre en Mécanique ondulatoire la formation de franges d'interférence par deux faisceaux indépendants et, pour cela, nous commencerons pour transcrire ce qu'en dit Mandel ([2]) :

« On peut se demander si ces effets contredisent... l'affirmation de Dirac que *chaque photon n'interfère qu'avec lui-même, l'interférence entre des photons différents n'arrivant jamais* ([3]). La réponse est clairement négative. Toute localisation d'un photon dans l'espace-temps supprime automatiquement la possibilité de connaître sa quantité de mouvement et donc de l'attribuer à l'un ou à l'autre faisceau. Exactement comme dans l'interférométrie habituelle, chaque photon doit être considéré comme étant partiellement dans les deux faisceaux et n'interfère jamais qu'avec lui-même. Tout au moins en principe, le résultat de cette expérience ne changerait pas si, en moyenne, un seul photon à la fois traversait l'interféromètre. »

D'après les conceptions du dualisme onde-corpuscule de l'École de Copenhague, la célèbre formule de Dirac est sûrement exacte; il ne paraît

pas possible d'y interpréter autrement les expériences classiques de Taylor, si bien décrites, d'ailleurs, par les équations linéaires de propagation. Dans des expériences de Young chaque photon passerait donc « potentiellement » par les deux trous à la fois pour aller ensuite interférer avec lui-même. Dès lors, le problème posé par les expériences de Magyar et Mandel est de savoir pourquoi est nécessaire l'arrivée simultanée de *deux* trains d'ondes pour que le phénomène devienne observable.

L'explication qu'en propose Mandel mérite une analyse détaillée. D'abord, l'affirmation que « toute localisation d'un photon... supprime la possibilité de l'attribuer à l'un ou à l'autre faisceau » nous paraît trompeuse parce qu'elle assigne à l'opération de mesure un rôle qui n'est pas le sien. D'un point de vue orthodoxe, les répartitions de probabilités de tous les observables sont contenues dans la fonction ψ, telle que nous la connaissons avant la mesure, et le rôle de celle-ci n'est que de rendre effective la répartition potentielle correspondante (en introduisant d'ailleurs une coupure par l'effacement des phases). Autrement dit, la perte d'individualité des photons ne provient pas de l'opération de mesure mais de leur présence dans la région de superposition des deux trains d'ondes. Ce qu'il faut expliquer c'est la forme de la fonction ψ avant la mesure.

De même, les analogies signalées par Mandel avec les phénomènes classiques d'interférence doivent être regardées avec prudence. D'après Bohr et Dirac, dans une expérience de Young chaque photon *est* potentiellement sur les deux ondes avant qu'elles n'arrivent dans la région de superposition et son interférence « avec lui-même » correspond bien à celle des deux ondes. Mais il ne peut plus en être de même ici car maintenant chaque photon arrive sûrement sur une seule onde. Ainsi, l'affirmation de principe que « ... le résultat de cette expérience ne changerait pas si, en moyenne, un seul photon à la fois traversait l'interféromètre » semble inexacte ou très obscure. Quel rôle jouerait alors, dans ce cas précis, le dispositif de coïncidences ? Et comment peut-on obtenir le raccord nécessaire avec l'Optique classique ?

Il n'y a, à notre avis, qu'une seule façon de concilier la conception des interférences soutenues par Dirac avec les résultats expérimentaux de Magyar et Mandel : elle revient à admettre que l'onde ψ qui gouverne l'évolution d'un système physique n'est qu'une traduction de notre connaissance possible (compte tenu des relations d'Heisenberg) de l'état de ce système. On ne saurait d'ailleurs, à partir de cette conception, expliquer correctement les phénomènes d'interférences sans admettre en plus le *postulat* que la théorie physique ne doit contenir que des prévisions susceptibles, au moins en principe, d'une vérification expérimentale. Ce point de vue semble inhérent à l'interprétation proposée par l'École de Copenhague.

Nous n'en voudrions pour preuve que les arguments couramment avancés pour justifier l'indiscernabilité des particules identiques. N'est-ce

pas là, finalement, la raison d'être des interférences, d'après Bohr ? Mais nous pouvons aussi bien reprendre l'analyse des expériences de Magyar et Mandel pour retrouver la même conclusion sous une forme moins générale mais plus concrète. En effet, si ce n'est pas l'opération de mesure elle-même ni une quelconque interaction entre les photons qui provoquent l'apparition des franges, nous ne pouvons en rendre responsable que le seul changement qui soit intervenu dès l'entrée des photons dans la région de superposition, c'est-à-dire le fait qu'il devient impossible de savoir par lequel des deux faisceaux un photon est arrivé. Nous devons donc procéder *comme si* chaque photon était arrivé par les deux faisceaux à la fois et leur interférence avec eux-mêmes devient possible. Or cela revient bien à considérer les interférences comme une conséquence de la diminution de notre connaissance possible de l'état du système, le changement de la fonction ψ n'en étant qu'une conséquence.

Si nous parlons de « connaissance possible » c'est pour suggérer l'indispensable distinction entre *cas purs* et *mélanges*. Prenons, par exemple, le cas d'une expérience d'Young où chacun des deux trous serait alternativement fermé par un volet sans que nous sachions exactement à quels instants cela aura lieu. A une telle situation correspondra non pas un cas pur mais un mélange et la raison en est qu'il serait en principe possible de connaître les positions des volets sans pour autant changer fondamentalement les conditions expérimentales. L'état d'un tel système sera donc représenté par un ensemble de deux fonctions ψ_i avec des poids statistiques p_i. Ces poids statistiques sont, bien entendu, des probabilités du type classique, à la matrice statistique de von Neumann correspondant la fonction de répartition classique. On comprend bien pourquoi il n'y a pas lieu de prévoir maintenant l'apparition de franges, car l'interférence des probabilités ne concerne que les cas purs.

Examinons de ce point de vue le « paradoxe du chat » de Schrödinger [4], dont l'interprétation était encore récemment controversée [5]. Un chat est placé de façon à pouvoir être tué par un fusil commandé par un dispositif électronique. Celui-ci sera mis en marche par l'arrivée d'un photon qui doit auparavant traverser un miroir semi-transparent. Si le tout est caché par une grande boîte opaque, pouvons-nous dire avec Schrödinger que le chat est « potentiellement vivant » et « potentiellement mort » dès qu'un photon tombe sur le miroir ? L'interprétation développée ici conduit à représenter cette situation par un mélange et non par un cas pur, parce qu'il serait toujours possible de savoir, sans que cela change rien d'essentiel, si le dispositif macroscopique qui menace le chat a ou non été déclenché par l'arrivée du photon. Il s'ensuit que les probabilités qui interviennent jusqu'à l'ouverture de la boîte sont du type classique et que le chat doit être supposé ou bien vivant ou bien mort.

Des remarques tout aussi simples permettent d'interpréter, par exemple l'expérience envisagée par Renninger [6]. Soit S une source de particules

à la distance R de laquelle se trouve un écran E vu de S sous un angle solide Ω. A l'instant t une particule part de S avec la vitesse v et nous lui assignerons une fonction d'onde à symétrie sphérique. Si à l'instant $t + R/v$ aucune scintillation n'est observée sur E, nous savons que la particule a raté l'écran et la forme de la fonction ψ doit être modifiée de façon qu'elle devienne nulle dans le cône de sommet S et d'ouverture Ω. Si l'onde ψ est une onde physique comment comprendre ce changement qui serait dû à ce que l'interaction avec l'instrument de mesure n'a pas eu lieu ? La réponse sera que le « résultat négatif » de l'expérience ne fait rien à l'affaire car, à l'instant $t + R/v$, notre connaissance *possible* aurait de toute façon été modifiée et la fonction ψ devrait changer corrélativement. Même si l'écran n'avait pas été réellement observé, cette observation aurait pu se faire et cela suffirait à transformer le cas pur initial en un mélange; le résultat de l'observation de l'écran ne permet que de choisir parmi les deux composantes de ce mélange. Ceci semble d'ailleurs s'accorder avec les remarques moins explicites faites à ce propos par Heisenberg (7).

Cette conception de l'onde ψ est logiquement cohérente et prévoit correctement les résultats de l'expérience. Elle semble par contre difficilement compatible avec le principe de complémentarité de Bohr (les ondes classiques évoluant indépendamment de nos connaissances possibles). En outre, elle interdit de supposer que c'est une interaction physique de l'objet avec l'instrument d'observation qui est responsable de la brusque réduction du paquet de probabilités par la mesure. L'analyse de l'expérience de Renninger montre bien que les remarques habituelles fondées sur cette idée sont à rejeter par principe dans l'interprétation probabiliste. Enfin, sans aller jusqu'à dire, avec Schrödinger, que « la théorie de l'onde ψ est devenue une théorie psychologique » il faut bien avouer que cet accord supposé entre notre connaissance possible et le comportement de la matière pose un problème bien troublant et mystérieux.

(*) Séance du 14 juin 1965.

(1) G. MAGYAR et L. MANDEL, *Nature*, 198, 1963, p. 255.
(2) L. MANDEL, *Phys. Rev.*, 134, 1964, p. A 10.
(3) P. A. M. DIRAC, *The Principles of Quantum Mechanics*, Oxford University Press.
(4) E. SCHRÖDINGER, *Naturwissenschaften*, 23, 1935, p. 812.
(5) *Observation and Interpretation* (éd. S. Koerner), Academic Press, 1957.
(6) W. RENNINGER, *Z. Physik*, 158, 1960, p. 417.
(7) W. HEISENBERG, *Ibid.*, p. 420.

(*Laboratoire de Théories Physiques, Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre Curie, Paris*, 5e.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *L'excitation des atomes neutres par chocs électroniques*. Note (*) de M. **Ronald Mc Carroll**, présentée par M. André Lallemand.

Nouvelle méthode de calcul des sections de choc pour l'excitation des atomes neutres par électrons dans laquelle nous tenons compte de l'interaction entre les électrons atomiques et l'électron diffusé. Les calculs faits pour l'excitation des niveaux 2*s* et 2*p* de l'hydrogène montrent un très bon accord avec les expériences.

L'interaction entre les électrons atomiques et l'électron diffusé joue un rôle très important en ce qui concerne l'excitation des atomes par chocs électroniques. La théorie de Vainshtain, Presnyakov et Sobel'man ([1]) qui tient compte de cette interaction est en assez bon accord avec les expériences [([2]) à ([5])], mais leur hypothèse de remplacer dans leur équation (9), le terme $\exp[i(2\vec{q}-\vec{s}).\vec{\rho}]$ par $\exp[i(-2\vec{q}-\vec{s}).\vec{\rho}]$ nous paraît peu justifiée. Nous proposons ici une alternative à la méthode de Vainshtain et coll., qui évite la nécessité d'une telle hypothèse.

Considérons la diffusion d'électrons par l'hydrogène. La section d'excitation entre deux niveaux i, f, est donnée par

$$Q_{if} = \frac{k_f}{4\pi^2 k_i}\int |T_{if}|^2\, d\Omega, \tag{1}$$

où $\vec{k}_i$, $\vec{k}_f$ sont respectivement les vecteurs d'impulsion de l'électron incident et de l'électron diffusé et où $d\Omega$ est un élément de l'angle solide. L'amplitude de transition T_{if} a pour expression

$$T_{if} = \left\langle \Psi_f^-(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \left| \frac{1}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|} - \frac{1}{r_2} \right| \varphi_i(\vec{r}_1)\, e^{i\vec{k}_i.\vec{r}_2} \right\rangle, \tag{2}$$

où également

$$T_{if} = \left\langle \varphi_f(\vec{r}_1)\, e^{i\vec{k}_f.\vec{r}_2} \left| \frac{1}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|} - \frac{1}{r_2} \right| \Psi_i^+(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \right\rangle. \tag{3}$$

Dans ces expressions, r_1, $\vec{r}_2$ sont respectivement les coordonnées de l'électron atomique et de l'électron incident, φ_n représente une fonction d'onde atomique et Ψ_i^+, Ψ_f^- sont solutions de l'équation de Schrödinger :

$$\left\{\frac{1}{2}\nabla_1^2 + \frac{1}{2}\nabla_2^2 + \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} - \frac{1}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|} + E\right\}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 0, \tag{4}$$

où Ψ_i^+ a un comportement asymptotique $(e^{i\vec{k}_i.\vec{r}_2}$ + onde sortante$)$ dans la voie d'entrée et un comportement d'une onde purement sortante dans toutes les autres voies. La fonction Ψ_f^- a un comportement semblable avec des ondes entrantes.

Bien que les expressions (2) et (3) soient formellement identiques, on peut montrer qu'il est plus commode d'effectuer les calculs à partir de l'expression (2).

Posons donc

$$\Psi_f^- = \varphi_f(\vec{r}_1)\, g(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \tag{5}$$

Il s'ensuit qu'avec le changement de variable, $\vec{\rho} = (1/2)(\vec{r}_2 - \vec{r}_1)$, $\vec{R} = (1/2)(\vec{r}_2 + \vec{r}_1)$, la substitution de (5) en (4) nous donne

$$\left(\frac{1}{2}\nabla_R^2 + \frac{1}{2}\nabla_\rho^2 + \frac{1}{R} - \frac{1}{\rho} + k_f^2\right) g(\vec{R}, \vec{\rho}) = Q\, g(\vec{R}, \vec{\rho}), \tag{6}$$

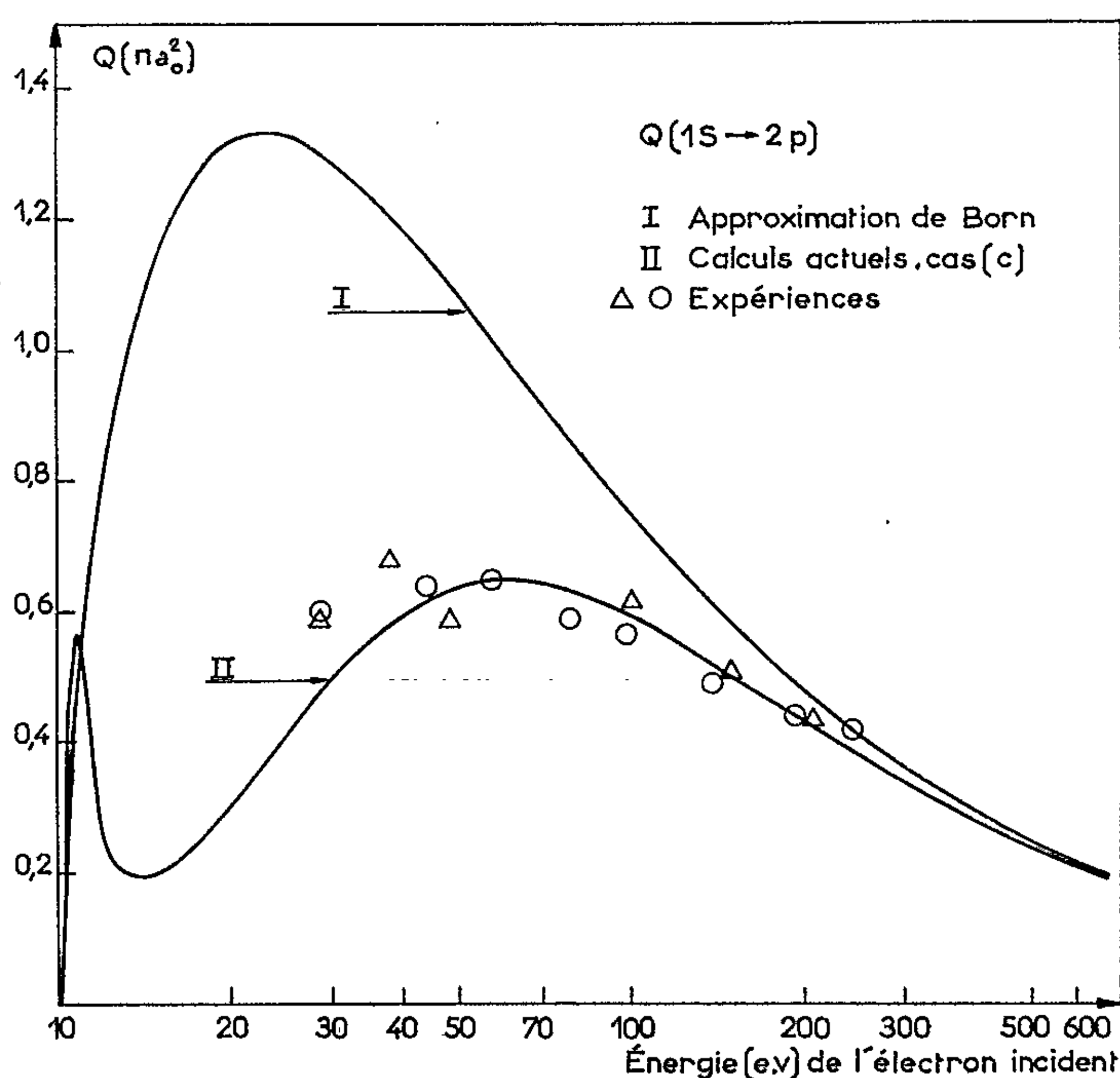


Fig. 1.

où

$$Q = \frac{1}{R} - \frac{2}{|\vec{R} + \vec{\rho}|} - \vec{\nabla}_1 \ln \varphi_f . \vec{\nabla}_1 \ln g. \tag{7}$$

L'hypothèse essentielle de Vainshtein, Presnyekov et Sobel'man ([1]) consiste à négliger le terme Qg de (6), ce qui nous permet de résoudre l'équation pour g. Plus précisément, supposons que Qg soit nul; la solution de (6) avec la forme asymptotique désirée s'écrit

$$g(\vec{R}, \vec{\rho}) = N e^{i\vec{k}_f(\vec{R}+\vec{\rho})} F(-i\nu, 1; -ik_f R - i\vec{k}_f.\vec{R})\, F(i\nu, 1; ik_f\rho - i\vec{k}_f.\vec{\rho}), \tag{8}$$

où $F(a, c; x)$ est la fonction hypergéométrique confluente, $\nu = 1/k_f$ et $N = \Gamma(1 - i\nu)\,\Gamma(1 + i\nu)$.

Un examen de la forme asymptotique de l'expression Qg en (6) montre qu'il y a un terme divergent au voisinage du seuil de l'excitation. Pour éviter un tel ennui; il suffit de mettre l'équation (6) sous la forme

$$\left(\frac{1}{2}\nabla_R^2 + \frac{1}{2}\nabla_\rho^2 + \frac{\zeta}{R} - \frac{\zeta}{\rho} + k_f^2\right)g = Eg \tag{9}$$

et en choisissant ζ d'une telle manière que cette divergence soit éliminée et que Eg ne contienne aucun terme de l'ordre $1/\rho$ on trouve que

$$\zeta = \frac{k_f}{k_f - i\sqrt{\varepsilon_f}}, \tag{10}$$

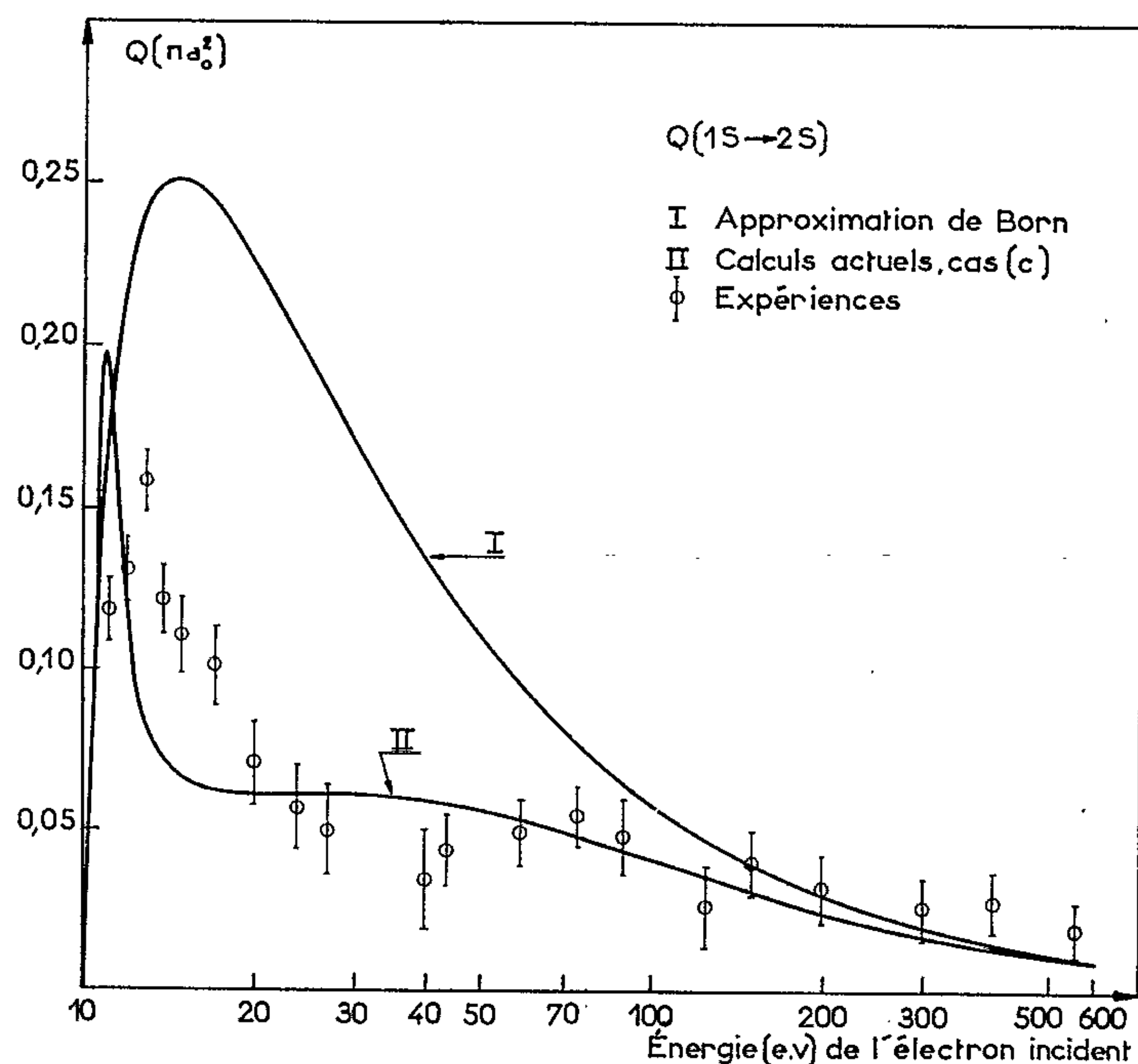


Fig. 2.

où ε_f est l'énergie d'ionisation de niveau f. La quantité ζ s'appelle la charge effective et d'après (10) elle est complexe. Par contre, la charge effective de Vainshtein et coll. [1] est purement réelle : leur choix ne nous semble pas justifié.

En tenant compte à la fois de la charge effective et l'échange on a finalement

$$Q_{if} = \frac{1}{4}Q_{if}^{+} + \frac{3}{4}Q_{if}^{-}, \tag{11}$$

où

$$Q_{if}^{\pm} = \frac{8\pi}{k_i^2}|N|^2\int_{k_i-k_f}^{k_i+k_f}\frac{dq}{q^3}\left|G(\vec{q})\right|^2\left|F(-i\nu, i\nu, 1; X) \pm \frac{q^2}{k_i^2}p^{-i\nu}F(-i\nu, i\nu, 1; Y)\right|^2\pi a_0^2, \tag{12}$$

où $\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$, $\Delta\varepsilon = k_i^2 - k_f^2$, F est la fonction hypergéométrique et où

$$X = \left(\frac{q^2 - \Delta\varepsilon}{q^2 + \Delta\varepsilon}\right)^2, \qquad Y = 1 - \frac{4 k_i^2 \Delta\varepsilon}{(q^2 + \Delta\varepsilon)\,[4 k_i^2 - q^2 - \Delta\varepsilon]}, \qquad p = \frac{4 k_i^2 - q^2 - \Delta\varepsilon}{q^2 + \Delta\varepsilon},$$

$$G(\vec{q}) \int \varphi_i^*(\vec{r})\, \varphi_f(\vec{r})\, e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}\, d\vec{r}.$$

Aux grandes énergies l'expression (12) prend la forme de l'expression équivalente de l'approximation de Born.

Des calculs préliminaires ont été faits pour l'excitation des niveaux $2s$ et $2p$ de l'hydrogène, où l'on a la possibilité de faire une comparaison avec les expériences. Nous avons traité les trois cas suivants : (a) $\nu = 1/k_f$ sans échange; (b) $\nu = 1/(k_f - i\sqrt{\varepsilon_f})$, sans échange et (c) $\nu = 1/(k_f - i\sqrt{\varepsilon_f})$ avec échange. Les trois convergent rapidement les uns vers les autres bien que la convergence vers l'approximation de Born soit plus lente. Les résultats du cas (c), ainsi que ceux de l'approximation de Born et ceux des expériences sont présentés en figures 1 et 2.

La section $Q(1s - 2p)$ atteint un maximum de $0{,}65\,\pi a_0^2$ à 60 eV en bon accord avec les mesures de Fite et coll. [3]; ce qui est inattendu, ce sont le minimum à 14 eV et un maximum aigu près du seuil de l'excitation. Ce comportement n'est pas en désaccord avec les expériences récentes de Chamberlain, Smith et Heddle [6]. La section $Q(1s - 2s)$ montre les mêmes caractéristiques générales, mais le minimum est moins profond que celui de $Q(1s - 2p)$. En effet, $Q(1s - 2s)$ a une valeur presque constante de $0{,}06\,\pi a_0^2$ entre 20 et 40 eV. L'existence d'un maximum près du seuil est confirmé par les expériences de Lichten et Schultz [4] et de Stebbings et coll. [5].

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) L. Vainshtein, L. Presnyakov et L. Sobel'man, *Soviet Physics J. E. T. P.*, 18, 1964, p. 1383.

(2) W. L. Fite et R. T. Brackmann, *Phys. Rev.*, 112, 1958, p. 1151.

(3) W. L. Fite, F. R. Stebbings et R. T. Brackmann, *Phys. Rev.*, 116, 1959, p. 356.

(4) W. Lichten et S. Schultz, *Phys. Rev.*, 116, 1959, p. 1132.

(5) R. F. Stebbings, W. L. Fite, D. G. Hummer et R. T. Brackmann, *Phys. Rev.*, 119, 1960, p. 1939.

(6) G. E. Chamberlain, S. J. Smith et D. W. O. Heddle, *Phys. Rev. Lett.*, 12, 1963, p. 647.

(*Observatoire de Paris, Meudon, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Sur la conductibilité électrique et la structure du mélange fondu* $AgNO_3$-$NaNO_3$. Note (*) de MM. **Michel Bizouard**, **Pierre Cerisier** et **José Barthélémy**, présentée par M. René Lucas.

Par une méthode d'enregistrement on a déterminé la conductivité spécifique du mélange liquide $AgNO_3$-$NaNO_3$, on constate un minimum de conductivité autour de la fraction molaire $x_{A\,NO_3} = 0{,}73$. Ce phénomène semble en rapport avec un changement de structure.

Nous avons déterminé les variations avec la température, de la conductivité électrique du mélange fondu nitrate d'argent et nitrate de sodium, pour différentes concentrations et plus particulièrement autour de la fraction molaire $x_{A\,,NO_3} = 0{,}73$. La méthode de mesure donne une précision

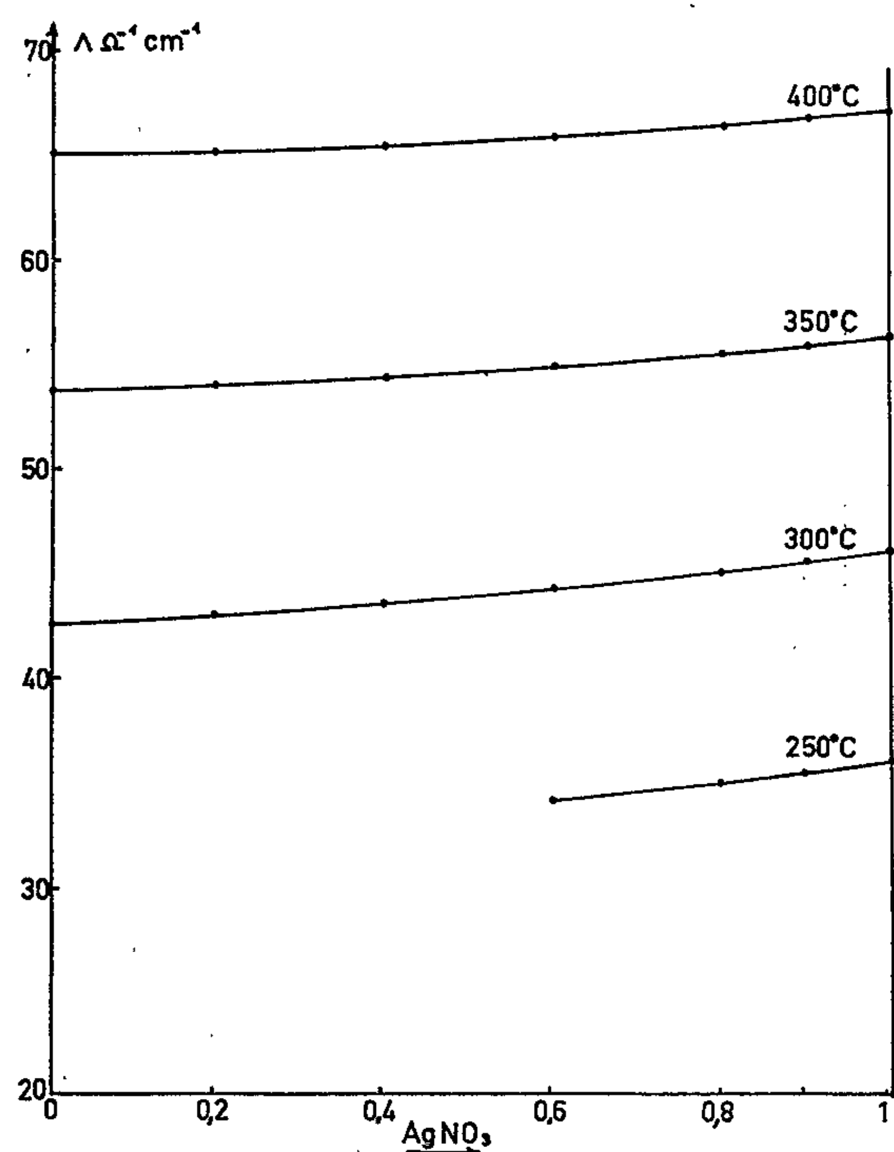


Fig. 1.

de 0,2 % environ; elle permet l'enregistrement de la conductivité en fonction de la température et elle a été décrite lors d'une communication à la Société de Physique ([1]).

En admettant une loi d'additivité pour les densités des mélanges, nous avons calculé à partir des conductivités spécifiques mesurées, les conductivités molaires. La figure 1 montre quelques isothermes de conductivités molaires.

Nous avons introduit la notion de conductivité molaire partielle [2]; la figure 2 donne quelques isothermes de conductivités molaires partielles des deux constituants, déterminées par la méthode de la tangente. On constate que les conductivités molaires partielles limites sont plus petites que celles des sels purs correspondants. On conclut à une interaction moléculaire entre les deux nitrates au sein du liquide.

Nous admettons comme modèle structural d'un sel fondu celui du quasi-réseau et nous supposons que l'ordre à courte distance est celui existant à

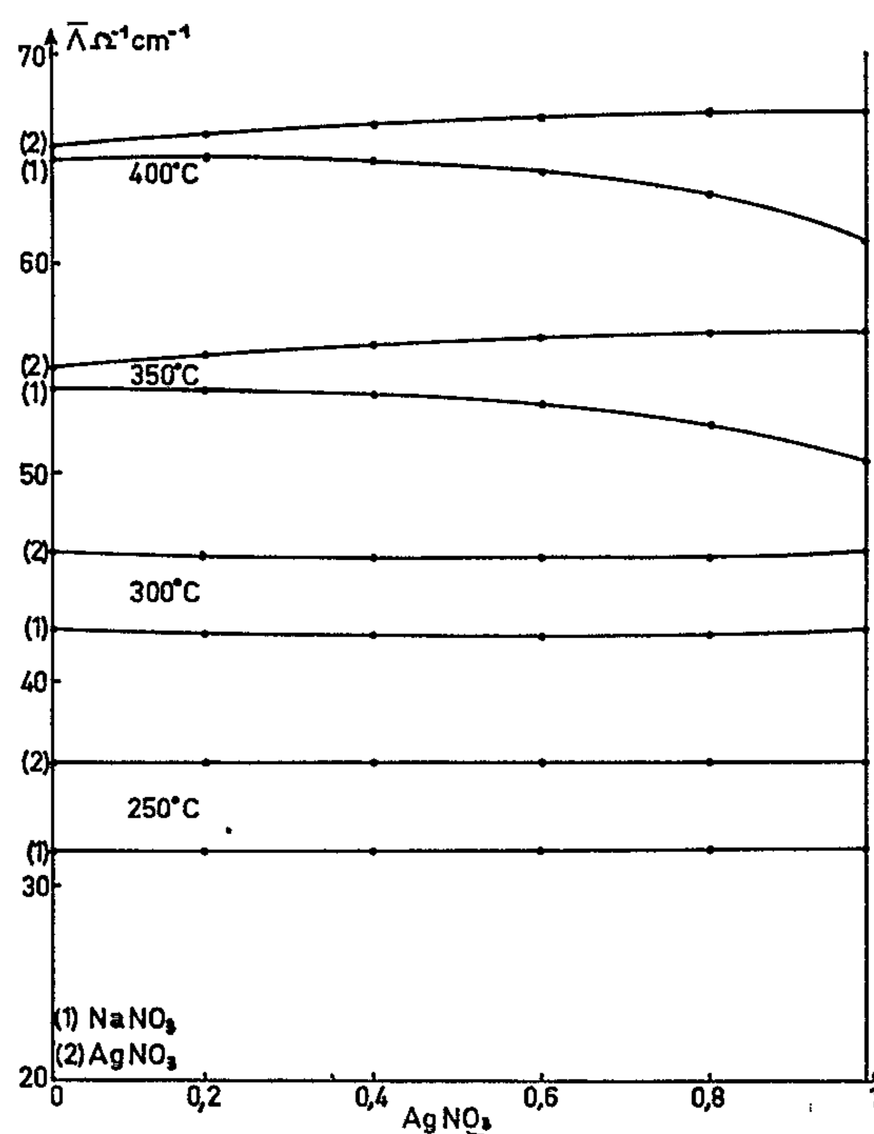


Fig. 2.

l'état solide. Les deux sels cristallisent en donnant des solutions solides, d'après le diagramme thermique établi par Hissink [3]. Nous expliquons alors l'écart de la conductivité à l'additivité, par le fait que la présence du cation Na^+ dans le quasi-réseau « rhombique » du nitrate d'argent gêne la migration du cation Ag^+. Inversement la migration de Na^+ dans son propre quasi-réseau « rhomboedrique » est perturbée par la présence du cation Ag^+; nous faisons intervenir les seuls cations car il est raisonnable de penser que c'est eux qui sont seuls responsables de la conduction, l'anion NO_3^- n'intervenant pas [2].

Nous avons été alors amenés à étudier la conductibilité du mélange autour de la fraction $x = 0,73$ en $AgNO_3$. Les résultats sont résumés sur la figure 3, l'échelle des concentrations étant très dilatée par rapport à la première. On constate que les isothermes de conductivité présentent une

variation anormale autour de la fraction annoncée, l'écart étant au maximum de 2 % pour la concentration $x = 0{,}732$. De tels minimums ont été mentionnés par N. P. Loujnaia ([4]) et coll. pour d'autres mélanges de nitrates et correspondent à une concentration pour laquelle existe à l'état solide un composé défini. Ces auteurs concluent à l'existence du même composé à l'état liquide. Pour le mélange étudié, le diagramme thermique

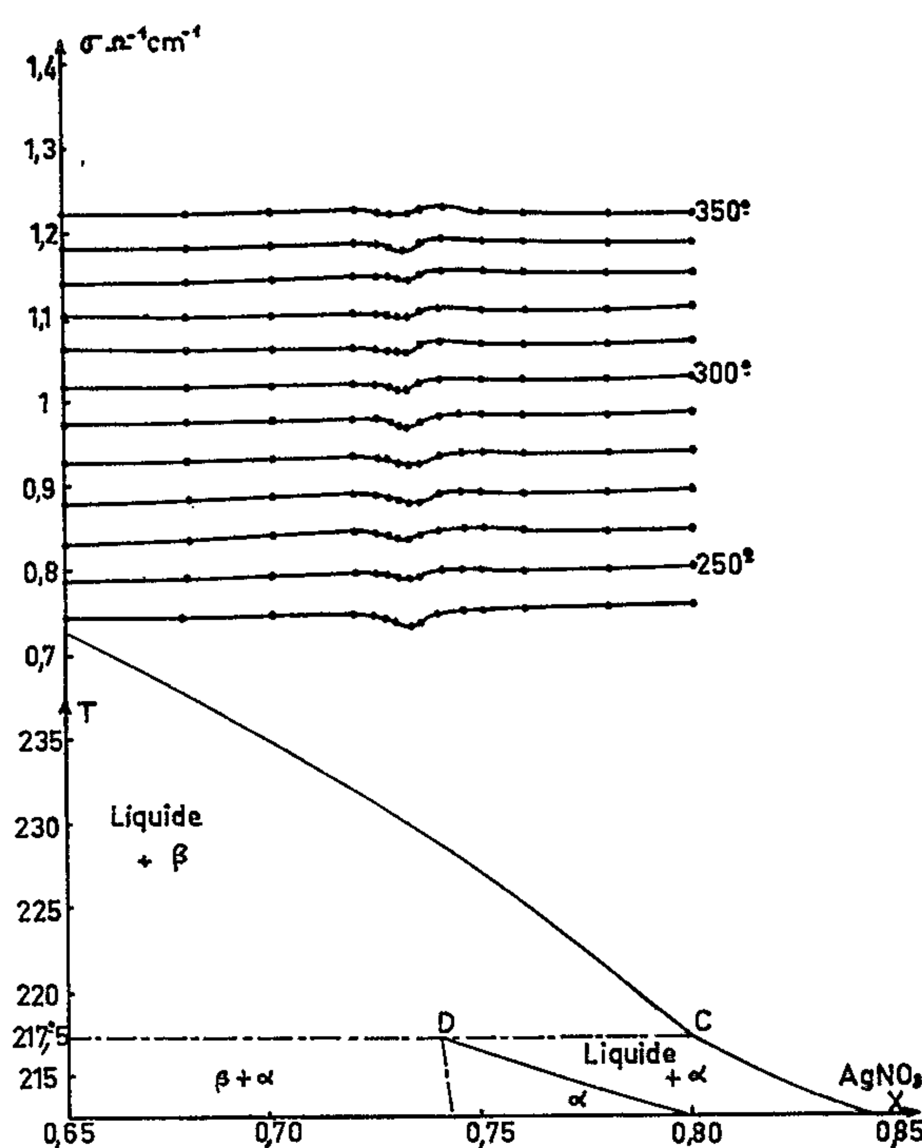


Fig. 3.

dont une partie est tracée sur la figure 3, ne met en évidence aucun composé. Par contre, de part et d'autre de $x = 0{,}73$ existent deux solutions solides de structures différentes. Conformément à nos hypothèses, nous pouvons attribuer ce minimum à un changement de structure du quasi-réseau au voisinage de $x = 0{,}73$.

(*) Séance du 9 juin 1965.

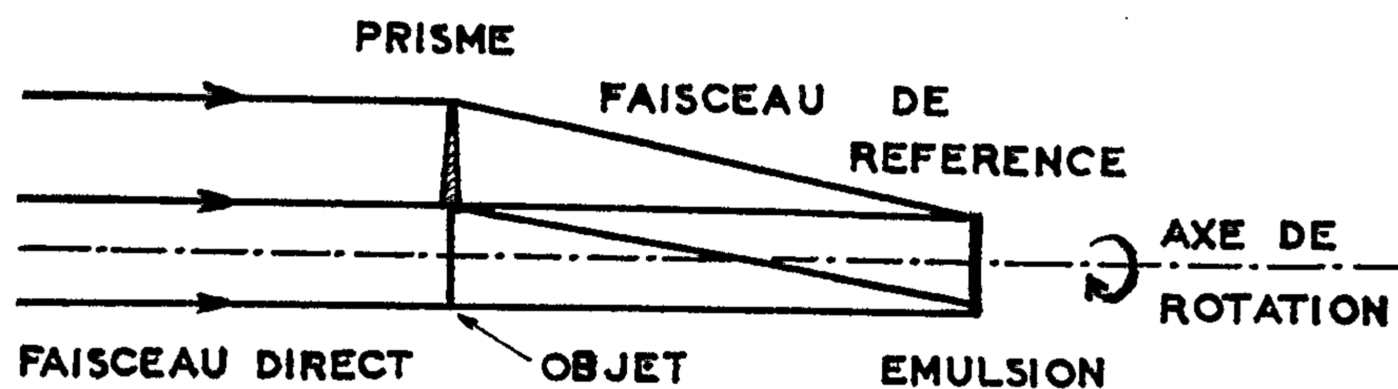
(1) P. Cerisier, *Bull. Soc. Phys.*, n° 3, 1964.
(2) M. Bizouard, *Thèse*, Masson et Cie, Paris, 1961.
(3) Hissink, *Z. Physik. Chem.*, 32, 1900, p. 545.
(4) N. P. Loujnaia, N. N. Evsseeva, I. P. Verechtchetina, *Zh. Neorg. S. S. S. R.*, 1, n° 7, 1956, p. 1490.

(*Laboratoire de Physique M. P. C.* 3,
Faculté des Sciences, Marseille, Bouches-du-Rhône.)

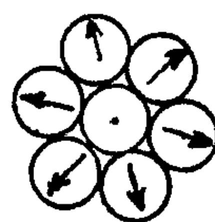
OPTIQUE. — *Cinéholographie.* Note (*) de MM. **Henri Paques** et **Paul Smigielski**, présentée par M. Alfred Kastler.

Les propriétés de l'holographie permettent d'envisager de nouveaux types de caméras. L'objet étant éclairé en régime pulsé, il est possible soit de faire tourner l'émulsion autour d'un axe passant par le centre du champ (source unique), soit de la conserver fixe en utilisant plusieurs sources disposées régulièrement. Lors de la reconstitution, les images correspondant aux différentes impulsions présentent une distribution régulière autour d'un axe.

1. Introduction. — Les auteurs ont montré théoriquement ([1]) que l'holographie d'objets en mouvement se ramenait aux problèmes de la photographie habituelle, c'est-à-dire que les déformations de l'objet ne doivent avoir d'autre résultat que de donner un flou à l'image, comme en photographie classique. Par conséquent, rien ne s'oppose à l'appli-



FORMATION DU CINEHOLOGRAMME.



RECONSTITUTION

Fig. 1.

cation des techniques cinématographiques à l'holographie. Les principes utilisés dans les divers types de caméras actuelles peuvent donc se transposer immédiatement à l'holographie (caméras à déroulement du film, à tambour tournant, à miroir tournant, et systèmes de Cranz-Schardin).

De plus, les propriétés particulières de l'holographie mises en évidence dans la Note citée ([1]), permettent d'envisager de nouveaux types de caméras.

2. Cinéholographie. — 1° On superpose sur un même hologramme les figures de diffraction de Fresnel ou de Fraunhofer d'un objet en mouvement à différents instants. Le problème consiste alors à séparer, à la reconstitution, les différentes images qui correspondent aux différents instants, pour leur exploitation.

2° *Quelques réalisations possibles.* — *a. Système à une seule source avec émulsion sensible tournante :* à partir du système classique de l'holographie, on fait tourner l'émulsion autour d'un axe passant par le centre du champ éclairé sur le film, la source étant pulsée régulièrement.

A la reconstitution, les différentes images correspondant aux différentes positions de l'emulsion, c'est-à-dire correspondant aux différents instants, auront leurs centres répartis sur deux cercles (l'un pour les images réelles, l'autre pour les images virtuelles) centrés sur l'axe de rotation.

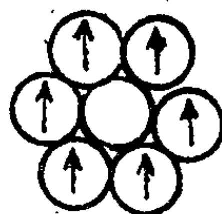


Fig. 2.

Dans le cas d'un objet plan et d'un axe de rotation perpendiculaire à l'émulsion, ces images se répartissent dans deux plans (réel et virtuel) et auront leurs centres régulièrement répartis sur deux cercles centrés sur l'axe de rotation (*fig.* 1).

Ce principe s'applique évidemment au cas d'un objet tridimensionnel.

Les images doivent être séparées les unes des autres et du fond continu.

Le problème ne diffère du cas des images statiques que sur les points suivants :

— la séparation des différentes images entre elles est obtenue par la rotation de l'émulsion synchronisée avec les impulsions de la source;

— il n'est pas possible de séparer une image par exemple réelle des images virtuelles de ses voisines. On peut diminuer cet inconvénient en utilisant des ouvertures assez grandes.

b. Systèmes avec plusieurs sources et émulsion sensible fixe : on fait maintenant tourner le faisceau de référence autour d'un axe parallèle au faisceau direct et passant par le centre du champ. Ceci peut être obtenu à l'aide soit de plusieurs sources pulsées successivement, soit d'une source unique dont le faisceau serait renvoyé par une optique tournante.

A la reconstitution les images se répartissent comme dans le cas précédent avec toutefois des orientations différentes (*fig.* 2).

c. Nombre d'images possibles. — Il a été vu [1] que pratiquement, en grandissement unité, l'image aura la même surface que l'hologramme.

On peut donc obtenir six images par ce montage. On peut augmenter ce nombre :

1° en combinant les deux procédés *a* et *b*, et en utilisant plusieurs sources pulsées de manière à ce que les axes des faisceaux de référence fassent différents angles avec le faisceau direct. On peut aussi obtenir, à la reconstitution, des images réparties sur plusieurs cercles (*fig.* 3). On note cependant que la résolution diminue lorsqu'on s'éloigne du centre;

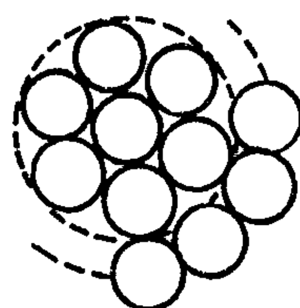


Fig. 3.

2° en utilisant un faisceau de référence convergent on obtient un grandissement inférieur à l'unité permettant de grouper davantage d'images autour d'un cercle.

d. Cinéholographie continue. — L'objet est en mouvement dans un plan perpendiculaire au faisceau direct. L'émulsion sensible est translatée parallèlement à l'axe de ce faisceau. On voit immédiatement que, à la reconstitution, on aura une image à trois dimensions (deux coordonnées d'espace, celles de l'objet et une troisième coordonnée, le temps) représentant la variation continue du phénomène pendant la durée d'exposition.

(*) Séance du 14 juin 1965.

(1) H. PAQUES et P. SMIGIELSKI, Rapport interne T 1/65, 4 janvier 1965.

(*Institut franco-allemand de Recherches de Saint-Louis, Haut-Rhin.*)

PHYSIQUE ATOMIQUE. — *Cinétique du mécanisme de création d'atomes métastables de mercure* $6\,^3P_0$ *lors de l'irradiation de la vapeur de mercure, en présence d'azote par la radiation de résonance du mercure.* Note (*) de Mlle **Marie-Claude Bigeon** et M. **Jean-Louis Cojan**, présentée par M. Alfred Kastler.

Sous forte irradiation, les molécules d'azote métastables dans le niveau vibrationnel ($v = 1$) jouent un rôle important et ne se désexcitent pratiquement que par choc avec les atomes métastables Hg (6^3P_0).

Une cellule de résonance en silice fondue de longueur $l = 30$ cm et de diamètre $\varphi = 4$ cm renferme un mélange de vapeur de mercure et d'azote; nous l'avons irradiée avec la radiation de résonance du mercure $\lambda = 2\,537$ Å ($6^1S_0 - 6^3P_1$) émise par un arc intense. Un nombre appréciable d'atomes de mercure sont portés dans le niveau métastable 6^3P_0. La vapeur devient absorbante pour les radiations $\lambda = 4047$ Å ($6^3P_0 - 7^3S_1$) et $\lambda = 2\,967$ Å ($6^3P_0 - 6^3D_1$); les atomes ^{199}Hg et ^{201}Hg émettent la « raie interdite » (1) $\lambda = 2\,654$ Å ($6^1S_0 - 6^3P_0$), avec une intensité proportionnelle à la population du niveau 6^3P_0 (N_0 atomes par centimètre cube). La courbe expérimentale représentant les variations de N_0 en fonction de la pression d'azote p exprimée en millimètres de mercure est représentée par la figure 1. Son allure concorde avec celle obtenue par d'autres auteurs (2).

La cinétique généralement admise pour ce mécanisme se résume ainsi : durant leur séjour dans le niveau 6^3P_1, les atomes de mercure subissent des chocs avec des molécules d'azote qu'ils portent dans l'état excité vibrationnel ($v = 1$), ils sont eux-mêmes transférés dans l'état 6^3P_0. La section de choc $\sigma^2 = 0{,}2$ Å^2 de ce processus (3) indique que la probabilité par seconde d'un tel transfert est $Z \# 10^5 p$ (p, pression d'azote exprimée en millimètres de mercure).

La population importante du niveau 6^3P_0 est liée à la faible probabilité de destruction des atomes métastables dans ce niveau; cette probabilité peut s'écrire

$$V = \frac{A}{p} + \sum_i B_i \varphi_i + B'\pi + Cp;$$

— A/p rend compte de la destruction par chocs avec les parois du tube; aux pressions p supérieures à 0,1 mm, le libre parcours moyen cinétique des atomes de mercure est petit devant les dimensions de la cellule de résonance. Les mesures du coefficient de diffusion (4) du mercure dans l'azote nous permettent d'évaluer A à environ 250 s^{-1}.(mm Hg)$^{-1}$ d'après (5);

— $\sum_i B_i \varphi_i$ représente la probabilité de quitter le niveau 6^3P_0 par absorption de radiation de longueur d'onde λ_i et d'intensité φ_i. Les deux raies importantes sont $\lambda = 2\,967$ et $4\,047$ Å. La durée de vie radiative pour l'émission spontanée de ^{199}Hg et ^{201}Hg, de l'ordre de la seconde (6) a une importance négligeable;

— $B' \pi$, où π est la pression partielle du mercure dans le mélange exprime que des atomes 6^3P_0 retombent sur le niveau 6^1S_0 lors d'un choc avec un atome 6^1S_0;

— $\sum_i B_i \varphi_i$ et $B' \pi$ ont été trouvés expérimentalement du même ordre de grandeur que A/p pour $p = 1$ mm et à 20°C;

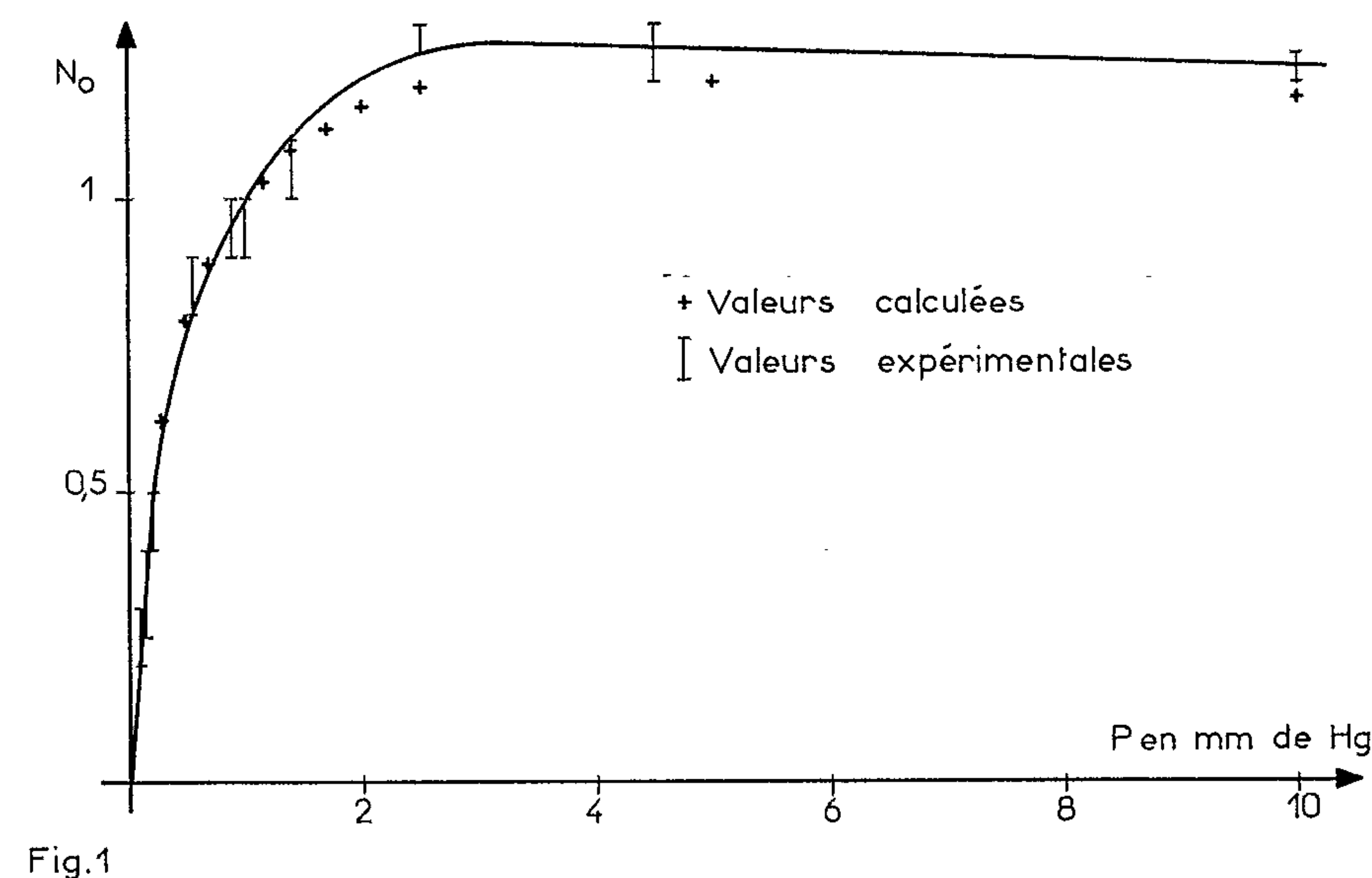


Fig. 1

— Cp rend compte de « quenching » des atomes 6^3P_0 lors de chocs avec la molécule d'azote.

Si l'on considère que les molécules d'azote ($v = 1$), n'interviennent pas dans la cinétique de ce mécanisme, il est impossible de rendre compte avec des coefficients A, B, C tous positifs de la courbe de variation $N_0(p)$ sans admettre que pratiquement tous les atomes de mercure sont dans le niveau 6^3P_0, ce qui n'est certainement pas le cas : on s'en rend compte en mesurant l'absorption de la raie $\lambda = 4\,047$ Å par notre cellule à résonance (les mesures indiquent que 5 % environ des atomes de mercure sont dans l'état 6^3P_0 pour des pressions supérieures ou égales à 2 mm). Ces difficultés disparaissent si l'on tient compte de la présence dans le mélange azote-mercure, d'un nombre appréciable de molécules d'azote dans le niveau vibrationnel ($v = 1$); divers auteurs (7) ont en effet montré que la durée

de vie de cette molécule excitée était limitée en fait par les chocs contre les parois, elle peut donc s'écrire $\tau_1 = \theta_1 p$. τ_1 est sans doute compris entre 1/10 et 1 s pour $p = 1$ mm. On est donc amené à écrire l'équation d'équilibre

$$Hg(6\,^3P_1) + N^2(v = 0) \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} Hg(6\,^3P_0) + N^2(v = 1).$$

Désignons par N, N_1, N_0 les nombres d'atomes de mercure $6\,^1S_0$, $6\,^3P_1$, $6\,^3P_0$ par unité de volume, par n_0 et n_1 les nombres de molécules N_2 dans les états $v = 0$ et $v = 1$, et par z_0 et z_1 les probabilités par seconde de choc efficace dans le sens 1 ou dans le sens 2.

Nous aurons à l'équilibre :

$n = n_0$ (nombre total de molécules d'azote par centimètre cube),

$$(1) \qquad z_0 N_1 n_0 - z_1 N_0 n_1 = VN_0 = \frac{N_1}{\tau_1}.$$

Remarquant que, d'après London ([8]), $z_1 \sim z_0$ et qu'expérimentalement pour $p > 0,1$ mm, $N_0 \gg N_1$, il s'ensuit que

$$N_0 V\tau_1 \ll N_0 V\tau_1 \frac{z_1}{z_0} \frac{N_0}{N_1};$$

on obtient

$$(2) \qquad n = \frac{N_0 V}{N_1 z_0}(1 + z_1 N_0 \tau_1).$$

Si la molécule $N^2 (v = 1)$ a une bien plus grande probabilité de se désexciter par choc sur les parois que sur des atomes Hg $(6\,^3P_0)$, $z_1 N_0 \tau_1 \ll 1$ et (2) se réduit à

$$N_0 = \frac{N_1 z_0 n}{V} = \frac{N_1 Z}{V},$$

c'est le cas (1) envisagé couramment jusqu'ici. Dans cette hypothèse, aux faibles valeurs de p, N_0 varierait sensiblement comme p^2. Si l'hypothèse contraire est valable, ce qui exige notamment une forte irradiation pour que N_0 soit suffisamment grand, (2) devient

$$(3) \qquad N_0 = \left(\frac{n N_1}{\tau_1 V} \frac{z_0}{z_1}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

La solution (3) se comporte aux basses pressions d'azote comme $(p)^{1/2}$; c'est en fait ce que nous observons expérimentalement.

La probabilité d'excitation par seconde d'un atome dans l'état fondamental par absorption du rayonnement $\lambda = 2\,537$ Å diminue lentement lorsque p croît par suite du déplacement et de l'élargissement (effet Lorentz) du niveau $6\,^3P_1$.

Pour éliminer cette difficulté nous avons mesuré directement N_1 dans nos conditions d'expériences, en faisant absorber un faisceau lumineux de longueur d'onde 4 358 Å $(6\,^3P_1 - 7\,^3S_0)$ émis par une cellule à résonance

à vapeur de mercure dans laquelle on fait une excitation en échelons qui porte successivement un certain nombre d'atomes à l'état 6^3P_1, puis à l'état 7^3S_1. Une vérification très satisfaisante de (3) est obtenue en prenant $C = 0$; $A/B = 2,1$; il n'y a donc pas de « quenching » notable contre les molécules d'azote. En adoptant ces valeurs numériques, on peut déduire la courbe des variations de N_0 en fonction de p, de celle de N_1 avec un accord très satisfaisant, pour $0,1\ \text{mm} < p < 10\ \text{mm}$ (*fig.* 1). Nous en concluons que pour $p = 1$ mm, $z_1 N_0 \tau_1 = 24$, ce qui veut dire que nous sommes dans le cas limite (3), qu'une molécule N^2 ($v = 1$) a 24 fois plus de chance de se désactiver par choc sur un atome Hg (6^3P_0) que sur les parois et que ces molécules métastables, elles aussi, jouent un rôle prépondérant dans la cinétique de formation et de destruction des atomes métastables de mercure.

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) S. Mrozowski, *Zeits. f. Physik.*, 78, 1932, p. 826.
(2) G. H. Kimbell et D. J. Le Roy, *Can. J. Chem.*, 38, 1960, p. 1714.
(3) M. W. Zemansky, *Phys. Rev.*, 36, 1930, p. 919.
(4) G. H. Kimbell et D. J. Le Roy, *Can. J. Chem.*, 38, 1960, p. 1714; J. L. Spier, *Physica*, 7, 1940, p. 381.
(5) M. W. Zemansky, *Phys. Rev.*, 34, 1929, p. 213.
(6) R. H. Garstand, *J. Opt. Soc. Amer.*, 52, 1962, p. 845.
(7) F. Kaufman et J. R. Kelso, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 510; J. E. Morgan et H. I. Shiff, *Can. J. Chem.*, 41, 1963, p. 903.
(8) F. London, *Z. f. Physik.*, 74, 1932, p. 143.

(*Laboratoire d'Optique de la Faculté des Sciences de Caen, Calvados.*)

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE. — *Étude de la désexcitation du niveau métastable* 6^3P_2 *de l'atome de mercure.* Note (*) de MM. **Pierre Baltayan** et **Jean-Claude Pebay-Peyroula**, transmise par M. Louis Néel.

Des expériences de mesure de durée de vie moyenne du niveau 6^3P_2 du mercure suggèrent d'autres causes de désexcitation que les collisions contre les parois, processus considéré comme essentiel dans les expériences antérieures.

La durée de vie moyenne d'un atome métastable peut être déterminée par une méthode d'absorption : la cellule de mesure est illuminée par la radiation correspondant à la transition $B \rightarrow A$ qui est partiellement absorbée par les atomes portés dans le niveau métastable A. Après un arrêt de l'excitation, les atomes métastables disparaissent et l'absorption diminue avec une constante de temps T, durée de vie moyenne du métastable.

Différents niveaux métastables ont été ainsi étudiés [(1), (2), (3)] et il a été constaté expérimentalement que la durée de vie moyenne augmentait avec la pression de la vapeur dans la cellule de mesure. Ce fait a été expliqué essentiellement grâce aux deux hypothèses :

I. Les collisions contre les parois sont désexcitantes.

II. Les collisions métastables-atomes ne modifient pas la concentration en atomes métastables et peuvent être décrites par la réaction d'échange :



$$\text{atome} + \text{métastable} \rightarrow \text{métastable} + \text{atome}.$$

Ces collisions allongent donc le temps de vol entre parois, ce qui explique l'augmentation de durée de vie avec la pression. Par contre, ces collisions sont dépolarisantes et le temps de cohérence déterminé par les expériences de résonance magnétique diminue lorsque la pression augmente [(1), (2)].

Nous avons repris en détail l'étude de la désexcitation du niveau métastable 6^3P_2 du mercure par la méthode d'absorption, en utilisant deux cellules sphériques 1 et 2 de diamètres respectifs 9 et 18 cm. Un canon à électron formé d'une grille accélératrice et d'un filament de tungstène d'une part, et une anode, d'autre part, sont placés dans deux appendices du ballon diamétralement opposés, appendices communiquant avec le ballon par deux orifices circulaires de diamètre 1 cm. Cette géométrie permet d'évaluer simplement le temps de vol moyen d'un atome d'une paroi à une autre (4). Des tensions de quelques dizaines de volts permettent d'obtenir dans le ballon une décharge dont l'intensité est repérée par le courant anodique. La décharge est pulsée en ondes rectangulaires à une fréquence de 25 c/s et l'on mesure l'absorption de la radiation 5 460 Å ($7^3S_1 - 6^3P_2$) entre les instants t et $t + \Delta t$ après le front de descente de la décharge, à l'aide d'un photomultiplicateur qui intègre le flux reçu pendant l'intervalle de temps Δt.

Les résultats suivants ont été obtenus :

1. Dans des conditions de pression de vapeur analogues, la durée de vie mesurée est d'autant plus grande que le courant de décharge est plus faible (*fig.* 1) [résultat mis en évidence par ailleurs par Phelps et Molnar ([3])]. Pour un courant anodique inférieur à 1 μA, l'absorption est trop faible pour permettre une mesure de T. Nous utiliserons dans la suite T_0, extrapolation en courant de décharge nul des différentes mesures de durée de vie moyenne.

2. Pour les cellules 1 et 2 la durée de vie moyenne, fonction de la pression est représentée par les courbes (*b*) et (*c*) (*fig.* 2). On notera que pour la cellule 2 la variation avec la pression est très peu importante.

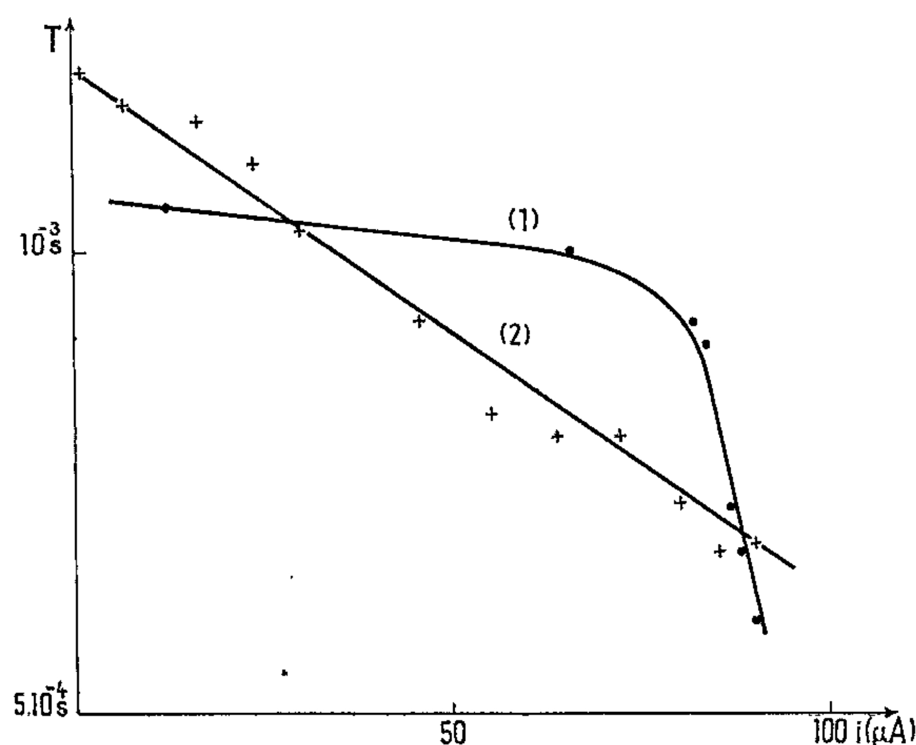


Fig. 1. — Durée de vie moyenne en fonction du courant anodique.
(1) Cellule n° 1, $t = 44°C$;
(2) Cellule n° 2, $t = 27°C$.

3. La pression partielle d'azote résiduel dans la cellule 2 (déterminée par différents artifices de mesure) est de l'ordre de 10^{-6} mm de mercure. Pour connaître l'importance du rôle éventuel des collisions azote-mercure, sur la durée de vie, une série de mesures a été effectuée en faisant varier la pression d'azote. Une diminution appréciable de la durée de vie n'a été décelée que pour des pressions partielles supérieures à 10^{-4} mm de mercure. Nous pouvons donc dans nos expériences, ne pas tenir compte de ces collisions.

4. La variation de l'intensité du faisceau lumineux de détection ne modifie pas de façon sensible la durée de vie.

L'interprétation quantitative des résultats paraît difficile par suite de l'interdépendance des différents facteurs caractérisant la décharge : courant, différence de potentiel appliquée, pression.

Pour le point 1 l'interprétation qualitative est simple : les collisions contre les résidus chargés de la décharge ont un rôle désexcitant. Notons

que l'étude précise s'avère difficile, la concentration en ions et électrons étant faible.

Pour le point 2, *l'interprétation ne paraît pas possible en utilisant uniquement les hypothèses* I *et* II. En effet, leur emploi permet par des considérations simples de similitude de déduire les durées de vie qu'on devrait observer en fonction de la pression pour les cellules 1 et 2, à partir des résultats obtenus pour une petite cellule ([1]). A partir de la courbe expérimentale (*a*) nous avons ainsi tracé les courbes (*d*) et (*f*).

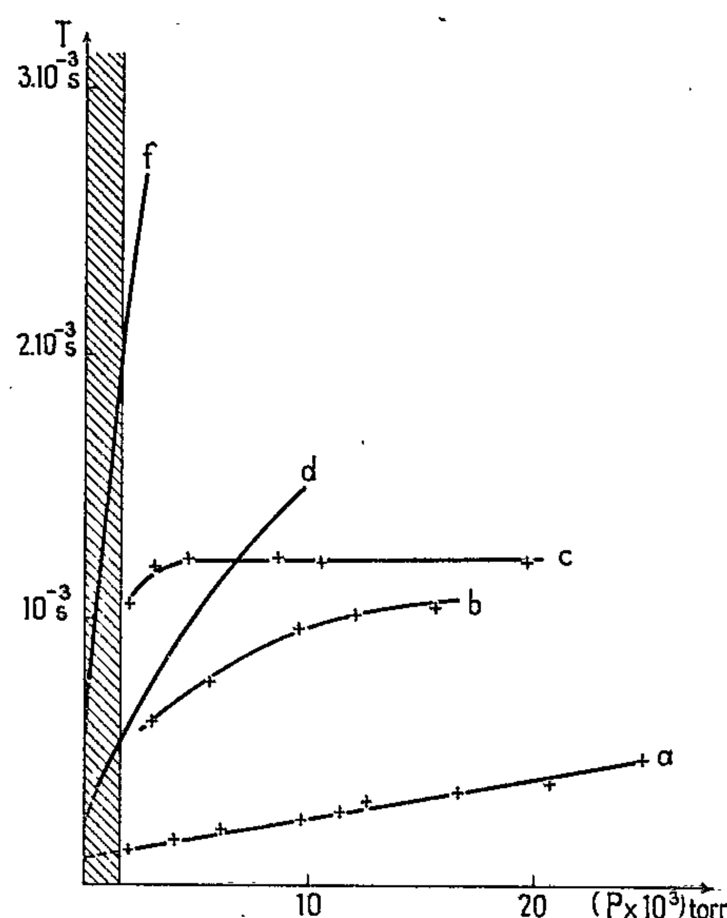


Fig. 2. — Durée de vie moyenne en fonction de la pression.
La partie hachurée correspond à une région inaccessible aux mesures.

Les courbes expérimentales (*b*) et (*c*) en sont notablement différentes et semblent tendre vers une limite $T_l = 1{,}2.10^{-3}$ s, ce qui suggère *l'existence d'autres causes de désexcitation* pouvant faire intervenir soit les ions et électrons résiduels, soit les collisions entre métastables et atomes, ne conduisant pas à un échange de métastabilité. Ces causes de désexcitation étaient dans les expériences antérieures masquées par le rôle prépondérant des collisions contre les parois, résultant des petites dimensions des cellules de mesure utilisées.

(*) Séance du 24 mai 1965.

([1]) M. Baumann, *Z. Physik.*, 173, 1963, p. 519-532.
([2]) Mme Barrat, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1063.
([3]) A. V. Phelps et J. P. Molnar, *Phys. Rev.*, 89, 1953, p. 1202.
([4]) R. Novick et coll., *Phys. Rev.*, 134, 1 A, avril 1964, p. 47.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal,*
B. P. n° 319, *Grenoble, Isère*
et *Laboratoire de Physique générale, Institut Fourier,*
place du Doyen-Gosse, Grenoble, Isère.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Rotation en solution. Spectres infrarouges du bromure d'hydrogène dans des solvants faiblement polaires.* Note (*) de MM. **Pham Van Huong** et **Jean Lascombe**, présentée par M. Jean Lecomte.

Le spectre infrarouge du bromure d'hydrogène dans des solvants faiblement polaires et non accepteurs de protons présente une bande principale toujours accompagnée d'ailes plus ou moins intenses. Le dédoublement de la bande principale dans des mélanges de tels solvants montre que celle-ci correspond à la vibration de valence des molécules HBr engagées dans un « complexe de contact » avec le solvant.

Le maximum de l'aile de haute fréquence se déplace en fonction du solvant comme celui de la bande principale. Les ailes ne correspondent donc pas à des molécules libres de haute énergie de rotation; elles pourraient être attribuées aux combinaisons de la vibration de valence et des précessions ou librations de la petite molécule HBr complexée.

Le spectre infrarouge d'un composé diatomique polaire dans un solvant peu perturbateur présente généralement une bande intense, accompagnée de part et d'autre de deux ailes plus ou moins marquées [(1) à (5)]. Afin de préciser l'origine de la bande principale et l'influence du milieu sur la position et l'intensité des ailes, nous avons repris l'étude du bromure d'hydrogène dans divers solvants et dans des mélanges de solvants.

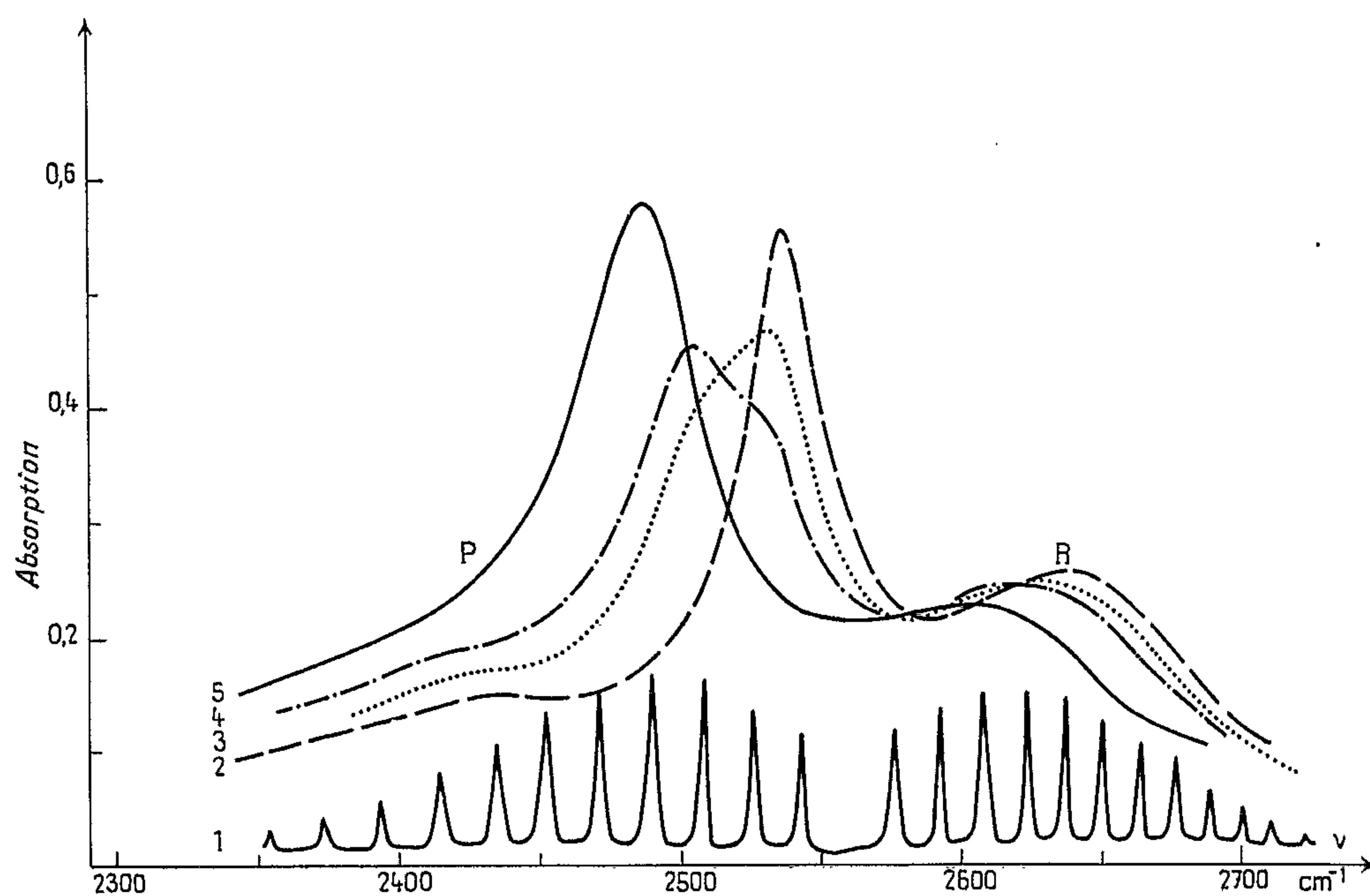


Fig. 1. — Spectres infrarouges de HBr dissous dans des mélanges de fréon et de sulfure de carbone : (2) dans le fréon $CClF_2$-$CFCl_2$ pur; (3) dans un mélange de fréon et de sulfure de carbone (proportion 4 : 1 en volume); (4) dans un mélange de fréon et de sulfure de carbone (proportion 3 : 1 en volume); (5) dans le sulfure de carbone pur; (1), spectre de HBr gaz.

Spectromètre P.E. 421, réseau 300 raies/mm, cuve d'absorption 0,3 à 2 mm.

Rappelons que la bande principale doit être rapprochée de la bande induite qui apparaît dans le spectre infrarouge des mélanges de composés diatomiques polaires et de gaz rares sous hautes pressions ([6]). Récemment Bratož et Martin ont expliqué l'induction de cette bande par la formation de « complexes de Van der Waals » entre une molécule diatomique et un atome perturbateur ([7]). Des complexes de Van der Waals, que nous avons

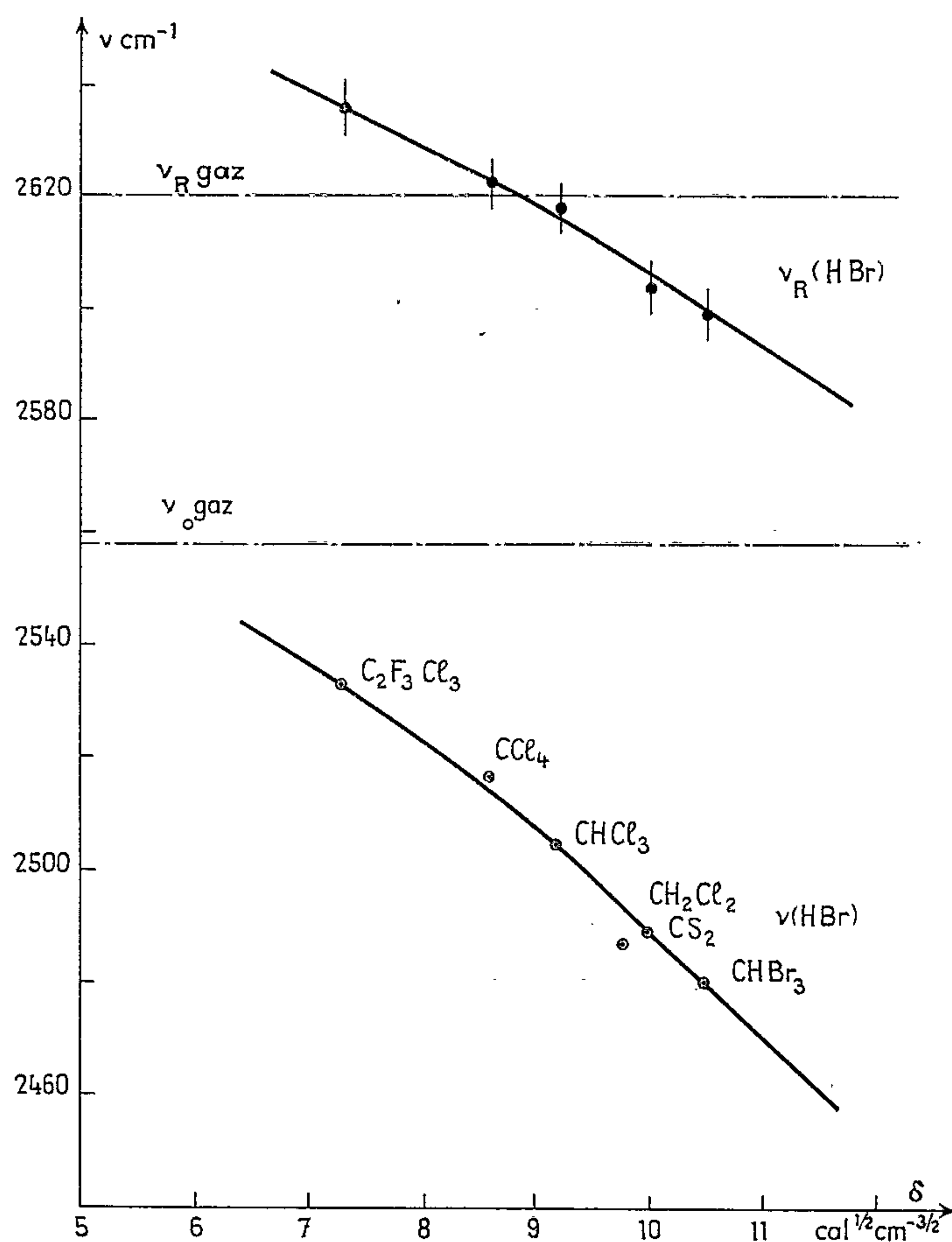


Fig. 2. — Fréquences ν (HBr), ν_R (HBr) de la bande induite et de l'aile de haute fréquence en fonction du paramètre de solubilité des solvants (ν_R gaz est la fréquence de la raie la plus intense de la branche R du spectre à l'état gazeux à la température ordinaire).

encore appelés « complexes de contact », ont par ailleurs été mis en évidence dans des mélanges de composés hydroxylés et des solvants non polaires comme l'hexane ou le tétrachlorure de carbone [([8]) à ([10])]. La figure 1 montre que ce type d'association se forme aussi entre le bromure d'hydrogène et les solvants peu ou non polaires, et que la bande principale correspond à la vibration de valence ν(XH) « complexé ». En effet, dans le fréon $CClF_2CFCl_2$, cette bande est unique, mais l'addition progressive de sulfure de carbone provoque l'apparition d'une autre bande dont

l'intensité augmente aux dépens de la première pour persister seule dans le deuxième solvant pur. On relève, en outre, que le milieu environnant le « complexe de contact » a un effet secondaire sur les fréquences, celles-ci variant un peu selon la composition du mélange.

Les ailes, qui disparaissent dans les solvants donnant des interactions assez fortes avec le soluté, ont d'abord été attribuées à des molécules tournant librement en solution [(1) à (5), (11), (12)]. Ces molécules auraient

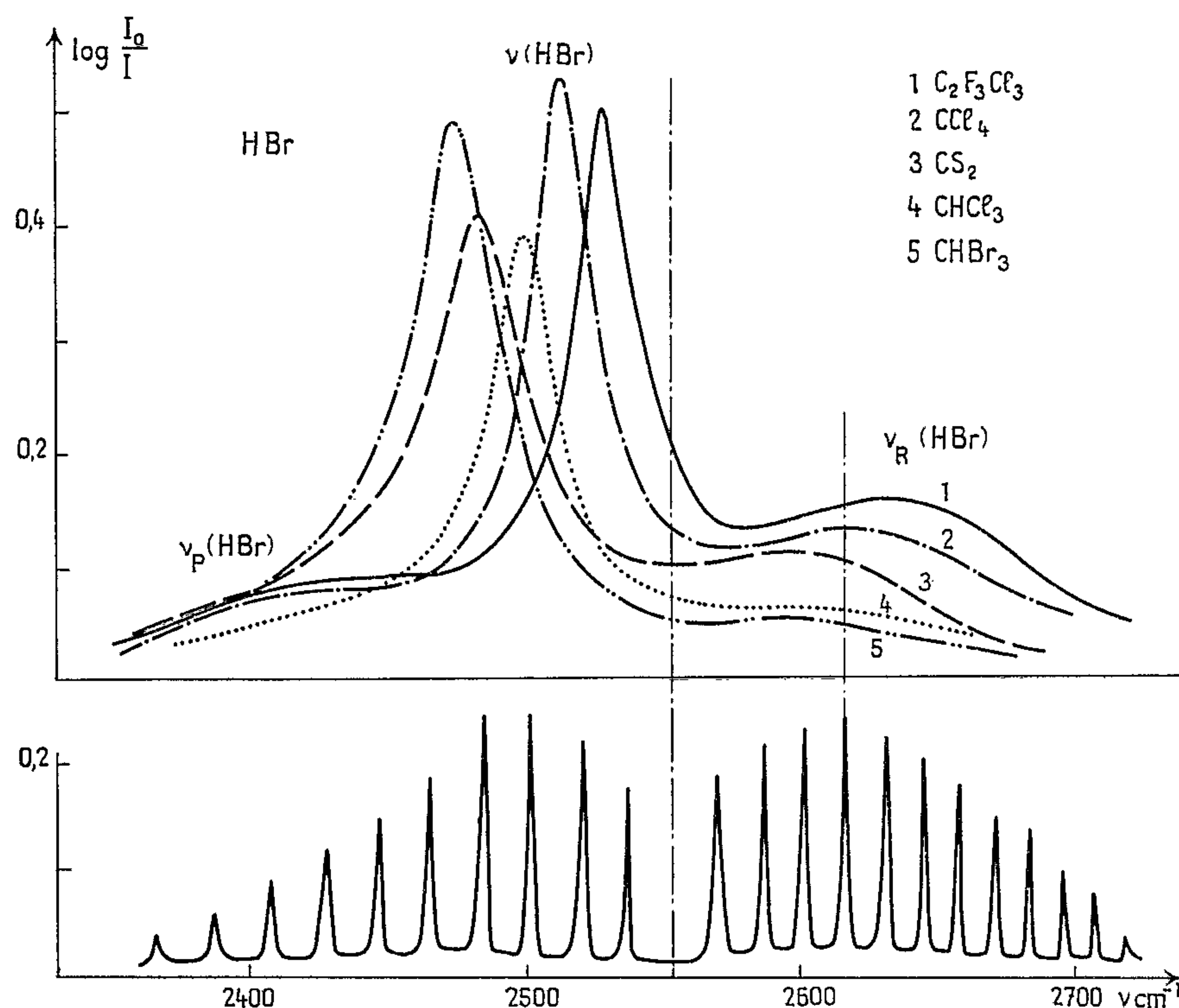


Fig. 3. — Spectres infrarouges de HBr dans divers solvants. Conditions expérimentales *voir* la figure 1.

une fréquence de vibration peu perturbée et seraient en équilibre avec les molécules solvatées responsables de la bande centrale. Plus récemment, Ball et McKean (12) et Bulanin et Orlova (4), relevant que l'écart des maximums ν_P et ν_R des ailes était supérieur à celui des branches P et R de l'état gazeux, ont supposé qu'il existait une barrière de potentiel entraînant l'inhibition des états rotationnels de basse énergie; la bande principale est alors attribuée aux molécules dont l'énergie est inférieure à la barrière et les ailes à celles dont l'énergie est supérieure. La figure 2 montre que, pour le bromure d'hydrogène, dans le fréon $C_2F_3Cl_3$, l'écart des maximums ν_P et ν_R est plus grand que dans le spectre du gaz, comme le prévoit l'hypothèse précédente. Toutefois dans les solvants plus pertur-

bateurs, la fréquence ν_R(HBr), que nous avons mesurée avec précision, diminue quand le paramètre de solubilité du solvant ([13]) augmente, alors qu'on attendrait une variation du maximum ν_R vers les hautes fréquences, la barrière de potentiel devenant de plus en plus élevée. On relève, en outre, entre les différents solvants, que ces variations sont du même ordre de grandeur que celles de la bande principale (*fig.* 3). Ces résultats s'interprètent mal au moyen du modèle simple d'un équilibre entre molécules libres de haute énergie de rotation responsables des ailes et molécules à rotation empêchée entrant dans les complexes de contact. Ils suggèrent une autre hypothèse limite : toutes les molécules XH entreraient dans des complexes de contact avec le solvant et les ailes correspondraient alors aux combinaisons de la vibration de valence ν (XH) et des précessions ([7]) ou librations de la petite molécule XH dans le complexe.

Notons enfin que l'intensité relative des ailes par rapport à l'intensité totale n'est pas fonction univoque du paramètre de solubilité, comme l'avaient proposé Bulanin et Orlova ([4]). En effet, la figure 3 montre que les ailes sont nettement plus marquées dans le sulfure de carbone que dans le chloroforme, bien que les paramètres de solubilité, respectivement de 10 et 9,2, suggèrent l'ordre inverse.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) J. Lascombe, P. V. Huong et M. L. Josien, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1175.

(2) P. V. Huong, J. Lascombe et M. L. Josien, *Advances in molecular Spectroscopy*, Pergamon Press, 1962, p. 916.

(3) M. O. Bulanin et N. D. Orlova, *Opt. i Spek.*, 4, 1958, p. 569.

(4) M. O. Bulanin et N. D. Orlova, *Opt. i Spek.*, 15, 1963, p. 112 (208).

(5) W. J. Jones et N. Sheppard, *Trans. Faraday Soc.*, 56, 1960, p. 625.

(6) G. C. Turrell, H. Vu et B. Vodar, *J. Chem. Phys.*, 33, 1960, p. 315.

(7) S. Bratoz et M. L. Martin, *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, p. 1051.

(8) P. V. Huong, J. Lascombe et M. L. Josien, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4244.

(9) M. Horak et J. Pliva, *Spectrochim. Acta*, 21, 1965, p. 911.

(10) M. Horak, J. Moravec et J. Pliva, *Spectrochim. Acta*, 21, 1965, p. 919.

(11) J. Lascombe, P. V. Huong, H. Morisson, J. Devaure et M. L. Josien, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 1414.

(12) D. F. Ball et D. C. McKean, *Spectrochim. Acta*, 18, 1962, p. 939.

(13) J. H. Hildebrand et R. L. Scott, *Regular solutions*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1962.

(Laboratoire de Spectroscopie infrarouge
Département de Chimie Physique,
de la Faculté des Sciences de Bordeaux-Talence, Gironde.)

RAYONS X. — *Sur l'utilisation d'un champ d'induction magnétique dans les mesures d'exposition de rayons X et γ.* Note (*) de M. **André Allisy** et Mme **Mireille Boutillon**, présentée par M. Francis Perrin.

On donne les valeurs des champs d'induction magnétique nécessaires pour maintenir dans un cylindre de rayon donné les parcours des électrons produits dans l'air le long d'un pinceau de photons d'énergie $\leq$ 1,3 MeV, ainsi qu'une expression simple pour la distribution radiale de l'ionisation massique autour du pinceau.

La mesure de l'exposition [1] repose sur la détermination de l'ionisation massique de l'air produite par les électrons qui y sont libérés lors des interactions entre les photons X ou γ et les atomes du gaz. Cette ionisation doit être mesurée lorsque les électrons primaires effectuent leurs parcours complètement dans l'air. Ceci est possible dans les chambres d'ionisation à parois d'air en prélevant sur une fluence uniforme de photons un pinceau de diamètre connu et en déterminant l'ionisation totale de l'air entre deux plans perpendiculaires à l'axe du pinceau. Ces plans, au niveau desquels il y a équilibre électronique, sont définis par un champ électrique collecteur uniforme limité par des parois latérales que les électrons primaires ne doivent pas atteindre. L'espacement important de ces parois constitue une des limitations pratiques lorsque l'énergie des photons croît. L'augmentation de la pression de l'air permet la mesure de photons dont l'énergie est de l'ordre de 1 MeV [2], mais cette technique entraîne des difficultés à cause de la recombinaison des ions qui devient très importante. Suivant une voie différente nous étudions l'influence d'un champ d'induction magnétique B dont l'axe de symétrie coïncide avec l'axe du pinceau de photons, pour maintenir les parcours des électrons primaires dans des cylindres de dimensions données. Cette technique a déjà été utilisée avec succès en 1950 par West et Rothwell [3] sur des compteurs proportionnels, mais il n'a pas été nécessaire d'éliminer totalement l'effet des parois dans leurs expériences. L'objet de la présente Note est de donner nos premiers résultats sur les valeurs des champs d'induction magnétique à utiliser et de montrer que cette méthode permet d'obtenir commodément la répartition de l'ionisation massique produite dans un gaz autour d'un pinceau de rayons X ou γ de diamètre nul.

Dispositif expérimental. — Les rayons X sont produits par un tube radiogène alimenté par une tension constante stabilisée connue avec précision. Les mesures ont été effectuées à 60, 75, 100, 150 et 200 kV, avec des filtrations totales connues, d'importance moyenne. Les rayons γ sont émis par une source de ^{60}Co collimatée d'environ 30 Ci. Le diaphragme d'entrée de la chambre d'ionisation a un diamètre de 1 cm (rayons X) ou de 2 cm (rayons γ). La chambre d'ionisation utilisée est cylindrique;

le faisceau de rayons X ou γ chemine le long de l'axe de l'électrode extérieure qui est portée à la haute tension. L'électrode collectrice est parallèle à l'axe du faisceau et munie d'électrodes cylindriques de garde. Le diamètre interne de l'électrode extérieure est de 9 cm (rayons X) ou de 8 cm (rayons γ). L'électrode collectrice a un diamètre de 0,3 cm; elle peut être située à 1,6, 2,8 ou 3,5 cm de l'axe du faisceau, de manière à déterminer la perte de l'ionisation qu'elle produit en interceptant des électrons primaires. La longueur utile de l'électrode collectrice est de 20 cm, la longueur des électrodes de garde de 15 cm. La pression de l'air dans la chambre peut varier de 100 à 2 000 mbar. Le champ d'induction

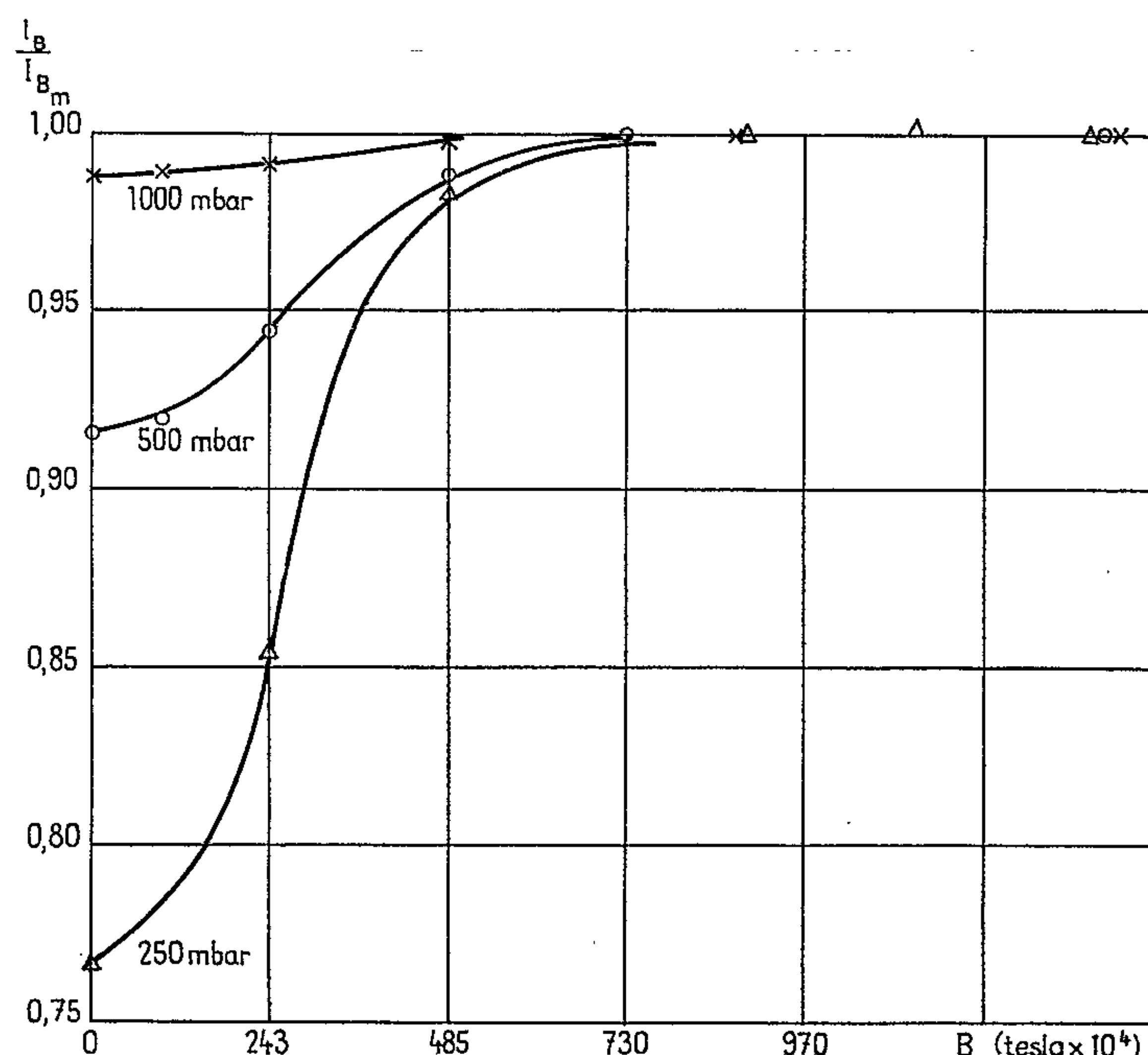


Fig. 1. — Augmentation du courant d'ionisation en fonction du champ d'induction magnétique B pour diverses pressions de l'air. Rayons X, 100 kV, filtration totale 4 mm Al, $B_m = 1330.10^{-4}$ tesla.

magnétique B est produit par un solénoïde de 1 m de longueur; il peut être réglé continument de 0 à 0,25 tesla. Le courant d'ionisation est mesuré en compensant l'augmentation de tension qu'il produit aux bornes d'un condensateur de mesure pendant un intervalle de temps connu. L'écart-type relatif sur la moyenne d'une série de cinq mesures de courant est de l'ordre de 3.10^{-4}.

Résultats. — Pour montrer que les effets secondaires dus au champ d'induction B sont négligeables, on a vérifié la constance du courant d'ionisation en fonction du champ avec un rayonnement X tel que la chambre ne présentait pas d'effet de parois pour B = 0. On a examiné également l'influence du champ B sur la recombinaison des ions, ainsi que sur la contribution des photons diffusés. Dans ces trois types d'expériences aucun effet

secondaire dû à la présence du champ d'induction magnétique n'a pu être mis en évidence de manière réellement significative dans les limites de précision de nos expériences.

La figure 1 donne un exemple typique des variations du courant d'ionisation en fonction du champ d'induction magnétique à diverses pressions Les courbes analogues pour le rayonnement du ^{60}Co ont, à la pression atmosphérique normale, une ordonnée à l'origine de 0,15 et atteignent un plateau pour un champ de l'ordre de 0,25 tesla dans le cas de la géométrie décrite plus haut.

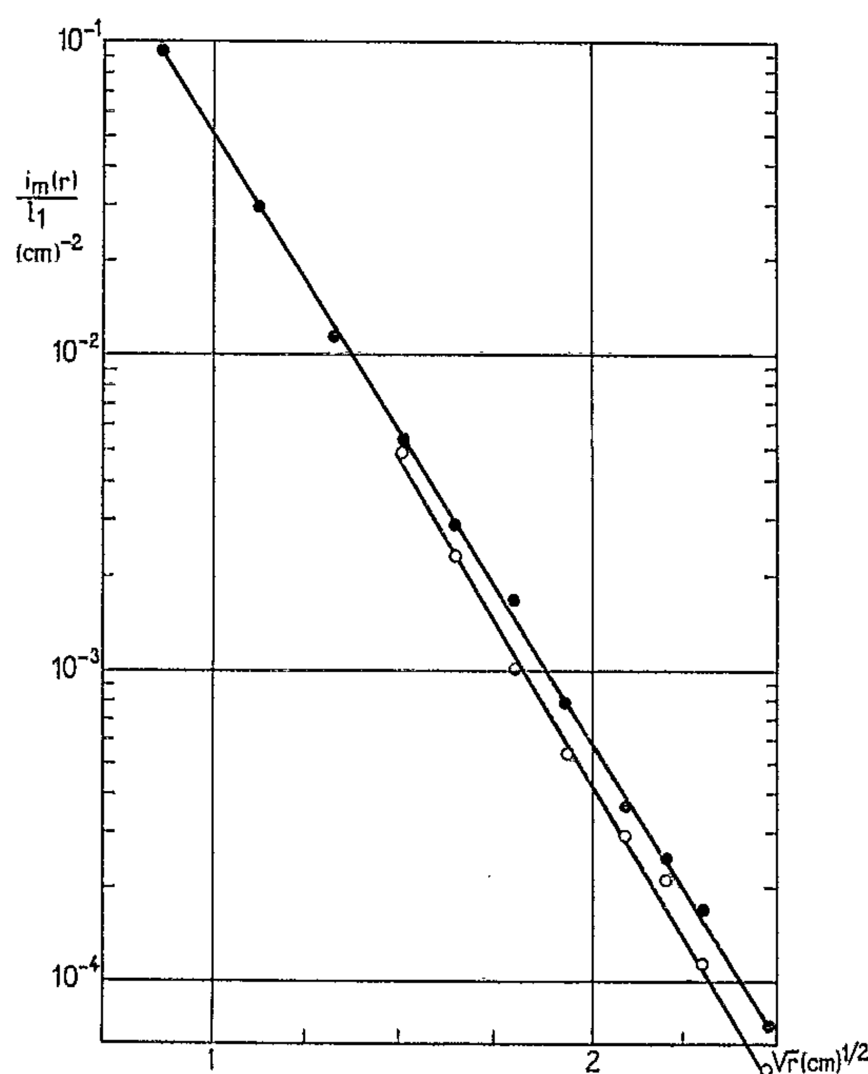


Fig. 2. — Répartition radiale de l'ionisation massique de l'air autour d'un pinceau de diamètre nul.
Rayons X, 100 kV, filtration totale 4 mm Al.
○ Ritz [1]; ● Présent travail.

Champ d'induction magnétique nécessaire pour maintenir l'ionisation dans un cylindre donné. — Les valeurs expérimentales trouvées confirment l'importance très grande de la diffusion des électrons qui est telle qu'elle interdit toute prévision du champ à utiliser par un calcul qui n'en tiendrait pas compte. Si l'on néglige la diffusion, la distance maximale à l'axe en fin de parcours est de l'ordre du mètre dans l'air normal pour les électrons Compton dus au rayonnement du ^{60}Co. Un champ de 0,12 tesla devrait être suffisant pour obtenir le plateau du courant d'ionisation dans notre chambre, soit la moitié du champ expérimental trouvé. Ce résultat est confirmé par des expériences de Wyckoff [2] effectuées à l'aide d'une chambre à parois d'air sous pression. Cet auteur a trouvé que 99,9 % de l'ionisation due au rayonnement du ^{60}Co était répartie à l'intérieur d'un cylindre

d'air normal de 6 m de diamètre. Le fait que le champ d'induction magnétique nécessaire est grossièrement deux fois plus élevé que la valeur prévue sans diffusion a aussi été observé avec les rayons X, bien que moins nettement à cause de l'hétérogénéité des rayonnements utilisés.

Répartition radiale de l'ionisation massique. — Les ordonnées à l'origine de la figure 1 exprimées en fonction de la pression donnent directement le rapport $I(r)/I(r_0)$, où $I(r)$ est l'ionisation à la pression atmosphérique normale à l'intérieur d'un cylindre de rayon r et de longueur unité, et $I(r_0)$ est la limite de $I(r)$ lorsque r tend vers une valeur r_0 suffisamment grande pour que toute l'ionisation soit mesurée. Il est alors possible de calculer la répartition $i_m(r)/I_1$, où $i_m(r)$ est l'ionisation par unité de masse à la distance r d'un faisceau de diamètre nul et I_1 l'ionisation totale autour de ce faisceau par unité de masse surfacique le long de l'axe. La figure 2 donne le résultat de tels calculs pour 100 kV, 4 mm aluminium, ainsi que les valeurs de Ritz [4] obtenues pour le même rayonnement par une technique totalement différente. Les valeurs numériques données par cet auteur ont été corrigées pour les ramener de manière plus rigoureuse à un faisceau de diamètre nul. En traitant ainsi tous nos résultats, ainsi que ceux de Ritz [4] et Wyckoff et Attix [5], nous avons trouvé pour un grand nombre de rayonnements X (60-500 kV) moyennement filtrés qu'on peut écrire

$$\frac{i_m(r)}{I_1} = A\,e^{-a\sqrt{r}}. \qquad (1)$$

La relation (1) n'a plus de sens pour $r > r_0$; sa validité est vérifiée (*fig.* 2) jusqu'à une distance minimale à l'axe r_m. A 100 kV les résultats de Ritz [4] donnent : $a = 4{,}7\ \text{cm}^{-1/2}$, $r_0 = 9$ cm, $r_m = 2{,}2$ cm et nos propres résultats : $a = 4{,}3\ \text{cm}^{-1/2}$, $r_0 = 9$ cm, $r_m = 0{,}75$ cm. Le paramètre a varie avec la tension appliquée au tube radiogène, $a = 7{,}9\ \text{cm}^{-1/2}$ pour 60 kV et $a = 1{,}6\ \text{cm}^{-1/2}$ pour 500 kV; il varie très peu avec la filtration à condition qu'elle reste d'importance moyenne (à 100 kV, a varie de 10 % lorsque la filtration totale croît de 0,5 à 4 mm d'aluminium).

La grandeur $i_m(r)$ représente à une constante près la dose absorbée dans l'air à une distance r d'un pinceau de photons, à ce titre sa répartition donnée par la relation (1) est susceptible d'avoir des applications.

(*) Séance du 31 mai 1965.
(1) I. C. R. U. Report 10_a, *N. B. S. Handbook* 84, 1962.
(2) H. O. Wyckoff, *J. Research N. B. S.*, 64 C, 1960, p. 87.
(3) D. West et P. Rothwell, *Phil. Mag.*, 41, 1950, p. 873.
(4) W. H. Ritz, *Radiology*, 73, 1959, p. 911.
(5) H. O. Wyckoff et F. H. Attix, *N. B. S. Handbook*, 64, 1957.

(Bureau International des Poids et Mesures, Pavillon de Breteuil, Sèvres, Seine-et-Oise, et I.N.S.E.R.M., S.C.P.R.I.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Étude de la variation de la mobilité dans des lames minces de germanium orientées par épitaxie.* Note (*) de M. JEAN MARUCCHI, transmise par M. Louis Royer.

Des mesures électriques effectuées sur des lames minces de germanium orientées par épitaxie sur des supports monocristallins montrent que la mobilité des porteurs est une fonction de l'épaisseur. On peut admettre que la variation est linéaire pour des épaisseurs comprises entre 0,1 et 1 μ. On détermine également l'influence de la température sur la mobilité.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons montré que l'étude expérimentale des propriétés électriques de lames minces de germanium orientées par épitaxie sur un monocristal de fluorine conduit à des résultats pratiquement reproductibles quand on s'intéresse à des couches ayant des

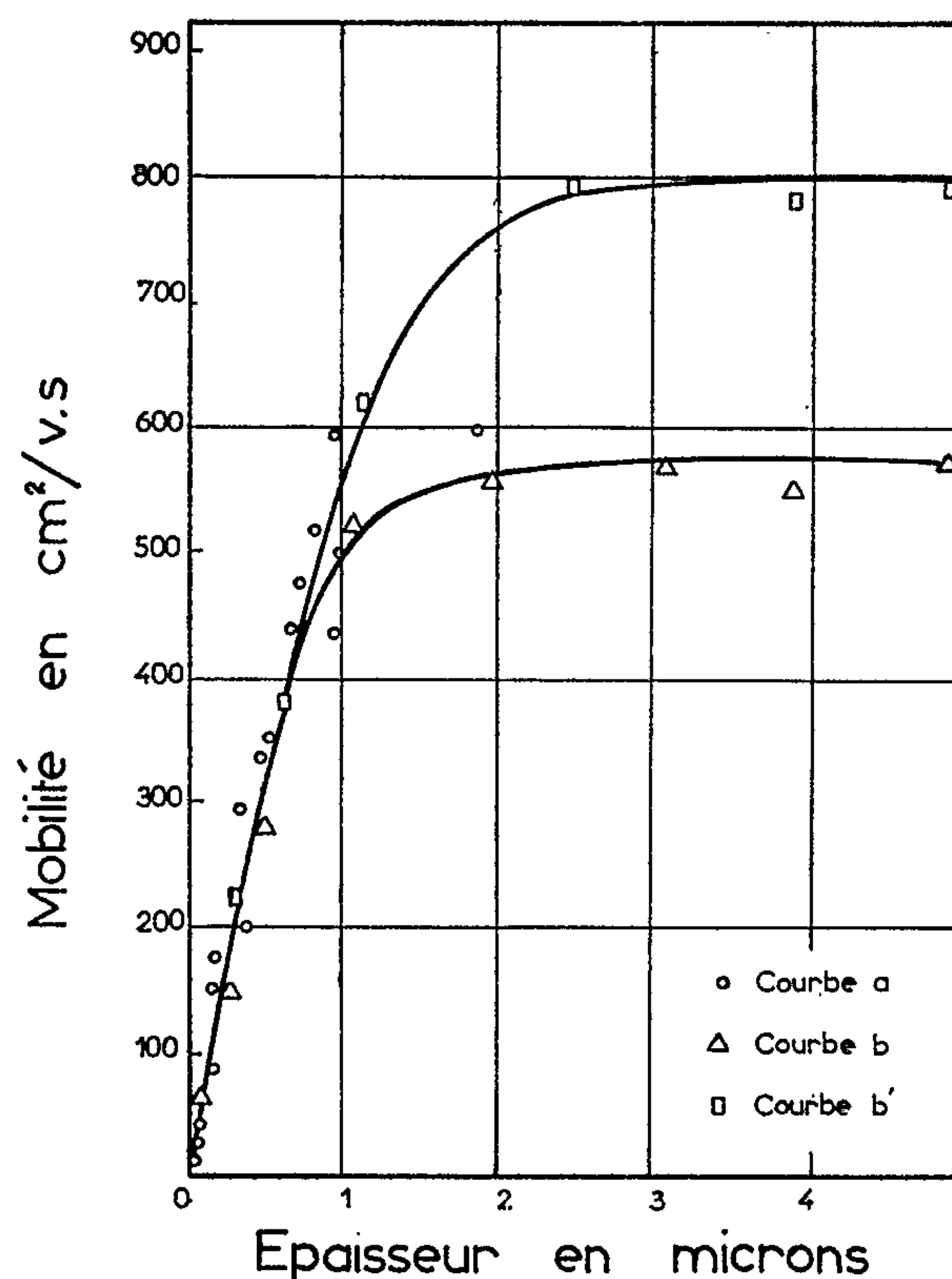


Fig. 1.

épaisseurs équivalentes. Cependant, les résultats laissent apparaître des différences importantes quand on compare les valeurs des mobilités de lames d'épaisseurs différentes. Nous avons donc entrepris l'étude de la variation de la mobilité des porteurs de charge, en fonction de l'épaisseur et de la température.

Les échantillons sont préparés à l'intérieur d'un diffractographe électronique qui permet de contrôler la structure cristalline des couches minces tout au long de la projection thermique sous vide : on obtient ainsi dans certaines conditions (²) des lames parfaitement orientées. Ces lames, examinées au microscope optique, mettent en évidence une structure grenue de la surface qui nous conduit à admettre qu'elles sont constituées par la juxtaposition de petits cristaux.

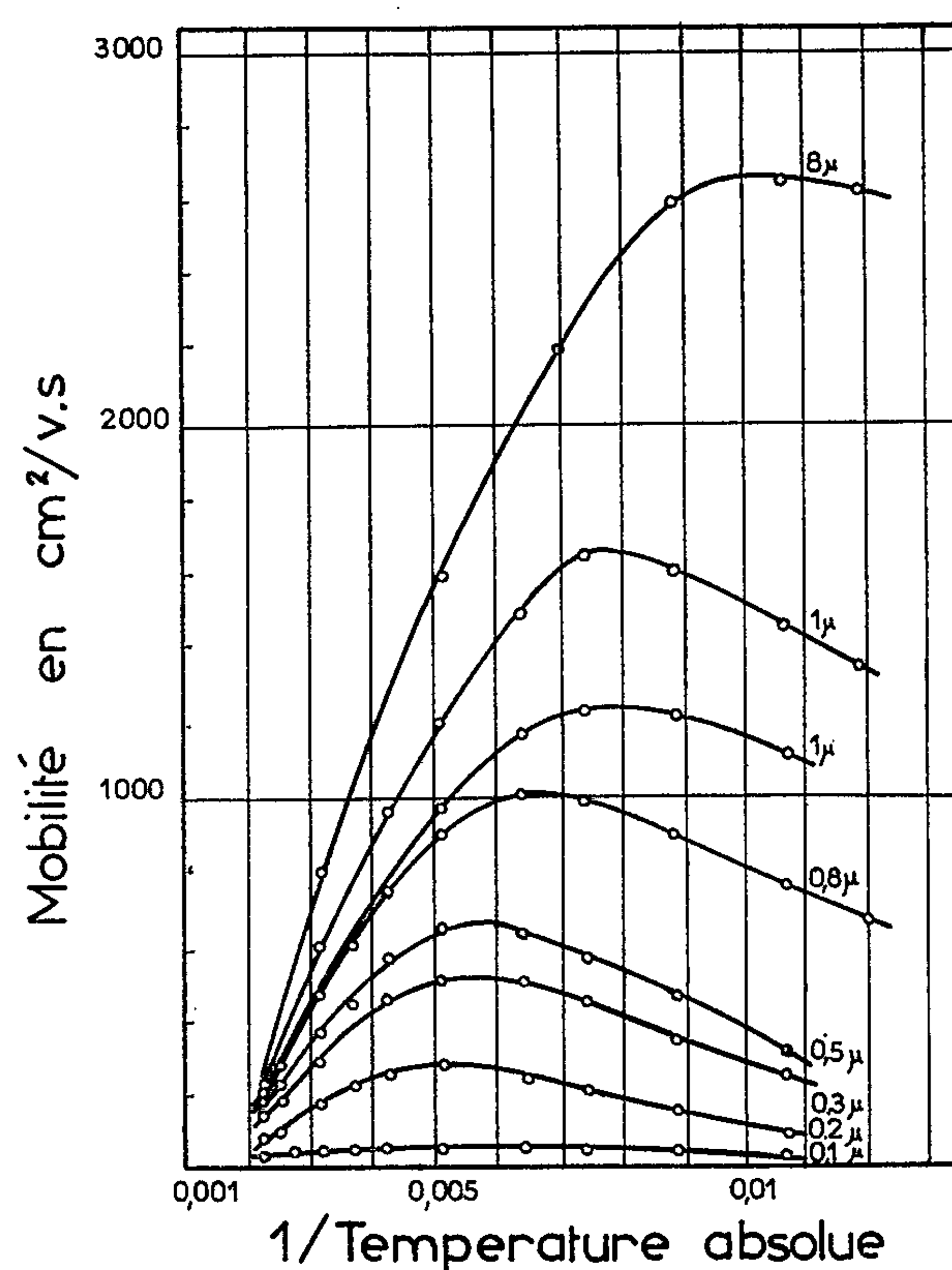


Fig. 2.

A la température ordinaire, la variation de la mobilité en fonction de l'épaisseur des couches orientées, est représentée sur la figure 1 par des courbes expérimentales qui n'ont pas toutes été réalisées de la même manière.

La courbe *a* est déterminée par des points expérimentaux obtenus sur des échantillons différents. Les couches minces sont préparées par projection continue du germanium sur les supports chauffés à 475°; après refroidissement, les échantillons sont sortis à l'air pour effectuer les mesures électriques. De cette manière, on a pu fabriquer toute une série de lames dont les épaisseurs, comprises entre 0,1 et 1,2 μ, ont été déterminées par des mesures pondérales. La mobilité apparaît alors comme une fonction

croissante de l'épaisseur et la courbe est facilement assimilée à une droite dans la région des faibles épaisseurs.

Notre appareillage ne nous permettant pas de réaliser directement des épaisseurs nettement supérieures au micron, nous avons été obligé, pour obtenir des dépôts plus épais, de procéder à des projections successives sur un *même* échantillon. Entre chaque projection, ce dernier est refroidi puis sorti du diffractographe pour effectuer les mesures de mobilité et d'épaisseur. Par ce procédé, on arrive à des épaisseurs de l'ordre de 10 μ. Le diagramme de diffraction ne présente alors aucun indice permettant de mettre en évidence une phase amorphe ou polycristalline. Il ne semble pas impossible d'obtenir des lames plus épaisses mais la réalisation devient alors très longue et son intérêt semble faible, la mobilité ne variant pratiquement plus. En effet, les résultats expérimentaux reportés sur les courbes *b* et *b'* montrent que la mobilité croît d'abord rapidement puis devient constante. On note que, dans ces conditions, la meilleure valeur de la mobilité est voisine de 800 $cm^2/V.s$ à la température ordinaire. On peut se demander si le passage de l'échantillon à l'air entre chaque évaporation ne perturbe pas nos résultats. Il semble que, les courbes *a*, *b* et *b'* étant confondues, ce traitement n'ait pas d'influence pour les faibles épaisseurs. Dans les deux cas, on peut admettre que, pour des épaisseurs comprises entre 0,1 et 1 μ, la mobilité est une fonction linéaire de l'épaisseur. Ces résultats pourraient s'interpréter en tenant compte, soit de la modification de la conductibilité qui est liée à la variation du libre parcours moyen en fonction de l'épaisseur ([3]), soit de l'action due à l'effet de champ [([4]), ([5])].

Nous avons étudié ensuite la variation de la mobilité pour des couches d'épaisseurs différentes, en fonction de la température. Le réseau de courbes est représenté sur la figure 2. Les courbes passent par des maximums qui sont d'autant plus élevés que l'épaisseur de la lame est plus grande. De plus, ces maximums se déplacent vers les basses températures lorsque les épaisseurs augmentent. Un réseau de courbes analogues a déjà été signalé par H. Fritzsche [([6]), ([7])] qui lie la variation de la mobilité du germanium massif au nombre des impuretés contenues dans le semi-conducteur. Dans le cas qui nous intéresse, ce rôle peut être joué par les états de surface dont l'importance est d'autant plus grande que l'épaisseur est plus faible.

(*) Séance du 9 juin 1965.

([1]) J. Marucchi, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3846.
([2]) J. Marucchi et N. Nifontoff, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 435.
([3]) K. Fuchs, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 34, 1938, p. 100.
([4]) J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.*, 97, 1955, p. 641.
([5]) G. Ciobanu et N. Croitoru, *Proc. intern. conf. semi-cond. Phys.*, Prague, 1960.
([6]) H. Fritzsche, *Phys. Rev.*, 99, 1955, p. 406.
([7]) H. Fritzsche, *J. Chem. and Phys. of Solids*, 6, 1958, p. 69.

(Institut d'Études nucléaires,
avenue Frantz-Fanon, Alger, Algérie.)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Mesure de la susceptibilité magnétique de la bornite* (Cu_5FeS_4). Note (*) de M. **Gérard Allais**, présentée par M. Jean Wyart.

La bornite, sulfure de cuivre et de fer de composition Cu_5FeS_4, présente trois phases : une phase I, désordonnée, stable au-dessus de 228°C; une phase II, stable au-dessous de 228°C, métastable à température ordinaire, et une phase III stable à basse température. Les atomes métalliques occupent six cavités tétraédriques de l'arrangement cubique faces centrées formé par les atomes de soufre : deux cavités sont inoccupées et la formule structurale de la bornite peut s'écrire $Cu_5Fe\square_2S_4$ ($\square$: lacune); les transitions I → II et II → III correspondent à une augmentation de l'ordre à grande distance dans la répartition des atomes métalliques et des lacunes.

Nous avons étudié, dans l'intervalle de température — 196-300°C, les propriétés magnétiques de chacune des trois phases.

1. Méthode expérimentale. — Les échantillons utilisés ont été préparés, à partir d'un mélange finement broyé des constituants, par chauffage à 900°C en tube de silice scellé sous vide.

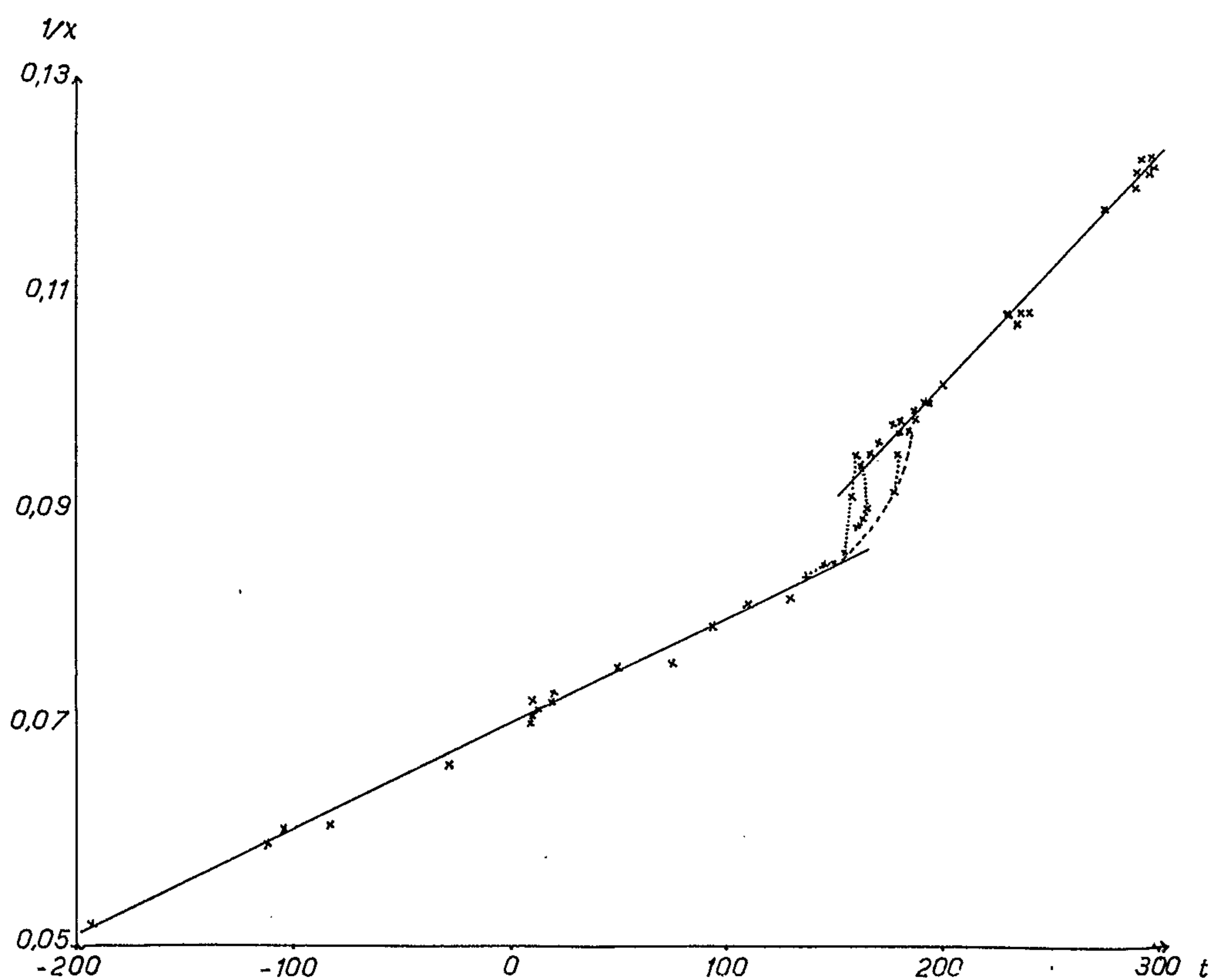
Lors des mesures de susceptibilité, la bornite en poudre dont le poids variait entre 0,1 et 0,05 g était placée dans un petit tube fermé en verre très mince qui limitait les risques d'oxydation ou de départ de soufre lors du chauffage : la température de 300°C n'a pas été dépassée pour ne pas détériorer le tube de verre.

Les mesures ont été faites par la méthode de Weiss à l'aide d'une balance magnétique asservie ([1]). Entre — 196 et 100°C les résultats obtenus sont les mêmes lors des montées et des descentes en température, mais dépendent des traitements thermiques à haute température auxquels l'échantillon a antérieurement été soumis. Pour obtenir des résultats reproductibles dans tout l'intervalle de température étudié, nous avons opéré ainsi : l'échantillon est maintenu à 300°C pendant un temps suffisant pour que sa susceptibilité ne varie plus, puis il est refroidi le plus rapidement possible jusqu'à la température t désirée, sa susceptibilité est mesurée et, si elle n'est pas stable, on suit son évolution en fonction du temps.

2. Résultat des mesures (*fig.*). — La courbe montrant la variation de $1/\chi$ fait apparaître trois domaines de température où les propriétés magnétiques de la bornite sont différentes.

a. Intervalle de température 190-300°C. — L'inverse de la susceptibilité magnétique varie linéairement en fonction de la température suivant une loi de Curie-Weiss : la température de Curie est — 30°K, le moment effectif 4,64 μ_B par atome de fer (la digénite, Cu_9S_5, dont la structure est

analogue à celle de la bornite, n'étant pas paramagnétique, nous admettons que les atomes de cuivre de la bornite ne sont pas porteurs de moment magnétique). Le changement de phase I → II n'a pas d'effet sur la variation de χ : les phases I et II ont les mêmes propriétés magnétiques et la transition I → II n'affecte pas les atomes magnétiques; il semble que cette transition corresponde à une mise en ordre des lacunes.



b. Intervalle de température — 196-140°C. — $1/\chi$ est une fonction linéaire différente de la température : le moment effectif, calculé à partir de la pente de la droite est de 6,39 μ_B par atome de fer, la température de Curie est —440°K. Cet intervalle de température est, avec les vitesses de chauffage et de refroidissement utilisées, le domaine de stabilité de la phase III et la variation de $1/\chi$ indique qu'à basse température il existe un couplage plus important entre atomes magnétiques.

c. Intervalle de température 140-190°C. — Les variations de χ en fonction du temps à une température donnée sont importantes et permettent de suivre la transformation III → II. Dans les conditions expérimentales utilisées, χ se stabilise très lentement à 190°C, en 2 h à 180°C, en 15 mn à 150°C; à 140°C, l'inertie thermique du four utilisé est telle que χ se stabilise plus vite que la température.

La valeur limite de $1/\chi$ est sur une courbe qui relie les droites correspondant aux valeurs de $1/\chi$ pour les phases II et III : il y a, pour les propriétés magnétiques, transition progressive d'une phase à l'autre, qui correspond sans doute à la rupture progressive de l'ordre à courte distance des atomes Fe, Cu et des lacunes dans la phase II.

(*) Séance du 14 juin 1965.

(1) Y. ALLAIN, A. MIEDAN GROSS et B. VIVET, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 60 A.

(*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie,*
Faculté des Sciences de Paris,
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE. — *Existence d'une température de spin commune à deux espèces de spins soumis à deux champs de radiofréquence intenses.* Note complémentaire (*) de M. **Jean-Loup Motchane** et Mme **Geneviève Théobald**, présentée par M. Alfred Kastler.

Dans une Note précédente (1), un certain nombre de références bibliographiques ont été omises. C'est ainsi que la possibilité d'obtenir une modification de la polarisation d'une espèce de spins dans un échantillon contenant deux espèces de spins nucléaires différents a été mise en évidence pour la première fois par N. Bloembergen et P. Sorokin (2). Plusieurs publications ont été ensuite faites sur ce sujet [(3) à (5)]. On peut citer, en particulier, le travail de H. Goldman et A. Landesman qui ont fait une étude théorique complète des méthodes de mélange thermique (4). Les résultats expérimentaux obtenus par ces auteurs sur le paradichlorobenzène confirment bien les hypothèses qu'ils ont émises pour la première fois, relativement à l'existence d'une température de spin unique pour deux espèces de spins soumis à deux champs intenses de radiofréquence.

(*) Séance du 14 juin 1965.

(1) J.-L. Motchane et Mme G. Théobald, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4201.
(2) N. Bloembergen et P. Sorokin, *Phys. Rev.*, 110, 1958, p. 865.
(3) S. R. Hartmann et E. L. Hahn, *Phys. Rev.*, 128, 1962, p. 2042.
(4) M. Goldman et A. Landesman, *Phys. Rev.*, 132, 1963, p. 610.
(5) P. Averbuch et D. P. Tunstall, *Magnetic-electric nuclear double resonance in Gallium Arsenide*, soumis à la *Physical Review Letters* (Communication particulière).

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Faculté des Sciences, La Bouloye, Besançon, Doubs.*)

RADIOACTIVITÉ. — *Spectre de mobilité des petits ions radioactifs de l'air.* Note (*) de MM. **Jean Bricard, Paul Girod** et **Jacques Pradel**, présentée par M. Francis Perrin.

On forme le spectre de mobilité des petits ions radioactifs de l'air dérivés du radon et du thoron en utilisant un spectrographe d'Erickson dont l'électrode collectrice est remplacée par une plaque photographique nucléaire rendue conductrice par métallisation. On montre ainsi l'existence de deux catégories d'ions, les plus nombreux constituant une large bande de mobilités comprises entre 0,3 et 1,1 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$, les moins nombreux constituant une bande étroite centrée sur la mobilité 2,1 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$.

Nous appelons petits ions radioactifs les particules portant une charge électrique positive, dont la mobilité k est comprise entre 0,1 et 3 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$, qui proviennent de la désintégration du radon et du thoron dans l'air.

1. L'appareil que nous utilisons, inspiré du dispositif d'Erickson [1] pour mesurer la mobilité des petits ions de l'air, est constitué par un tube à section droite rectangulaire de hauteur H = 54 mm, largeur l = 110 mm, longueur L = 1 m, dont les faces horizontales supérieure A et inférieure B (*fig.* 1) sont métalliques, les faces latérales étant en matière isolante. Le tube est précédé par un convergent. Il est parcouru par un courant d'air de vitesse moyenne v = 4,50 m/s, chargé des particules à étudier.

Les faces A et B portent des plaques photographiques nucléaires dont la surface sensible, orientée vers l'intérieur du tube, a été rendue conductrice par dépôt sous vide d'une couche de tellure suffisamment mince pour entraîner une absorption négligeable des particules α (procédé mis au point par M. Demarcq à l'Institut d'Optique) : cette couche s'élimine facilement au cours du développement photographique.

Les plaques A et B sont respectivement portées à des potentiels + V/2 et — V/2 par rapport au sol (V = 1200 V) de sorte que toute particule chargée pénétrant dans le tube est attirée vers l'une ou l'autre suivant sa polarité.

Considérons (*fig.* 1) un ion, positif par exemple, pénétrant entre les plaques A et B à la hauteur z au-dessus de B et négligeons l'influence des perturbations aérodynamiques, que nous examinerons plus loin. Cet ion sera ainsi fixé sur la plaque B à une distance x de l'entrée du tube, telle que :

$$x = \frac{zHv}{Vk}. \qquad (1)$$

Il en résulte que tous les ions de mobilité supérieure à $k_1 = vH^2/VL$ seront captés sur la plaque photographique, les ions de mobilité inférieure n'étant fixés que partiellement. Il en sera de même pour la plaque A et les ions négatifs.

A l'entrée du système se trouvent disposées 18 plaques horizontales de longueur $l_p = 10$ cm, séparées par une distance $h = 2{,}2$ mm, ces plaques et les faces A et B du tube constituant une série de 19 fentes parallèles superposées de même épaisseur. Les deux faces de la fente médiane sont maintenues au potentiel du sol, et les suivantes sont portées à des potentiels croissant régulièrement en valeur absolue jusqu'à celui des plaques A et B. Ces fentes captent tous les ions de mobilité supérieure à $kl/2{,}5$ définie ci-dessus, sauf la fente médiane qui n'en capte aucun. Les ions de mobilité inférieure à $kl/2{,}5$, partiellement transmis et captés par A et B, constituent le bruit de fond de l'appareil. En admettant que ce bruit de fond soit uniquement constitué par des gros ions dont la mobilité diffère de k, par un facteur de l'ordre de 10^{-3}, il est facile de montrer qu'il est constant tout le long des plaques.

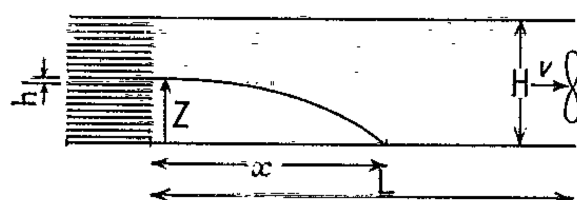


Fig. 1.

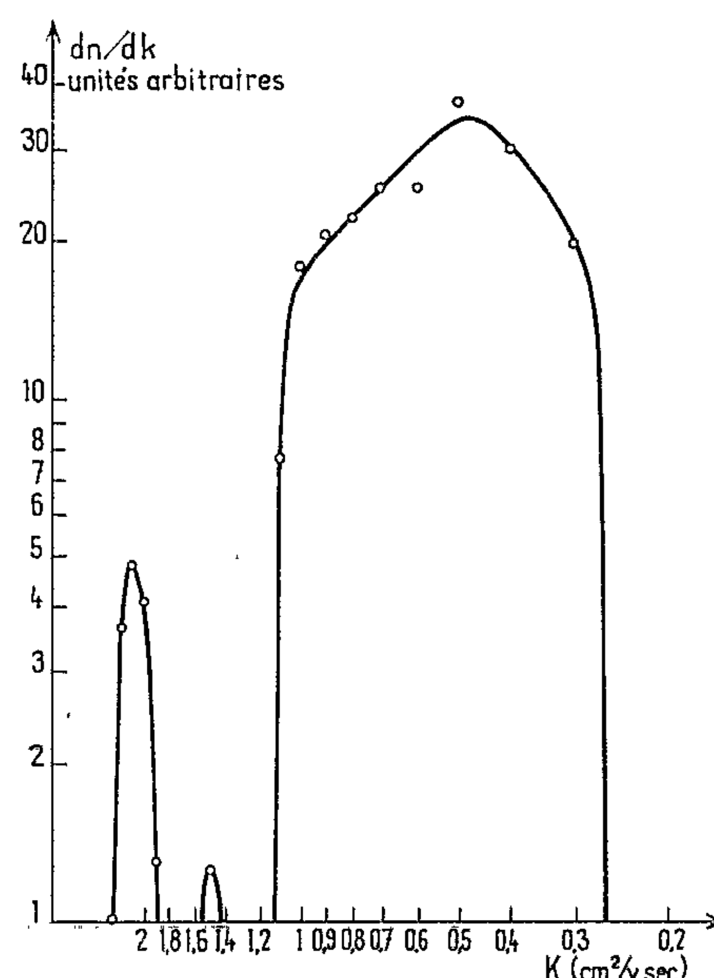


Fig. 2.

Cet appareil, construit pour étudier simultanément les mobilités des ions radioactifs positifs et négatifs comprises entre quelques $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ et 10^{-4} $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$, n'a été utilisé jusqu'ici que dans le domaine des petits ions.

2. Afin d'obtenir au bout d'une durée normale de captation (24 h) un nombre de traces suffisant sur les plaques photographiques, l'air est chargé, soit en radon, soit en thoron, par passage sur une source de radium ou de radiothorium. Il séjourne ensuite pendant 6 mn dans un récipient de capacité convenable afin que le thoron éventuellement présent ait pratiquement disparu, puis il pénètre dans le système de captation décrit ci-dessus. Les désintégrations du radon, dont la période est suffisamment élevée, peuvent être négligées pendant le passage de l'air dans le système.

En opérant avec de l'air atmosphérique non filtré (c'est-à-dire contenant les gros ions normaux de l'air), nous n'avons pas réussi à mettre en évidence de petits ions radioactifs négatifs de façon appréciable.

D'après la relation ([1]), tous les ions de mobilité k pénétrant dans la fente centrale d'épaisseur h se trouvent répartis sur une bande de la plaque photographique de largeur $\Delta_{x_h} = h\mathrm{H}v/k\mathrm{V}$. La diffusion turbulente lors de l'écoulement de l'air le long du tube, peut être une cause d'élargissement supplémentaire. Étant donné la durée très faible du parcours des ions piégés en régime turbulent (0,2 s), cet élargissement est négligeable, comme il sera confirmé plus loin.

D'autre part, les ions de mobilité comprise entre k et $k + \Delta k$ qui pénètrent au milieu de la fente centrale, c'est-à-dire à une distance $\mathrm{H}/2$ de la plaque photographique, se trouvent étalés dans une bande de largeur $\Delta_{x_k} = (\Delta k/k^2)(\mathrm{H}^2 v/2\mathrm{V})$.

Nous admettrons qu'on peut séparer les ions de mobilité k et ceux de mobilité $k + \Delta k$ lorsque Δk est suffisant pour que le centre de la bande Δ_{x_h} correspondant à la première se trouve au bord de la bande Δ_{x_k}. Il en résulte que Δ_k doit être supérieur à $2k(h/\mathrm{H})$. Cet intervalle définit le pouvoir de résolution de notre appareil. Soit Δn_k le nombre d'ions par centimètre cube d'air dont la mobilité est comprise entre k et $k + \Delta k$. La fonction $\Delta n_k/\Delta k = f(k)$ définit le spectre de mobilité des ions.

Soit $\Delta \mathrm{N}_k$ le nombre de traces comprises dans une bande de la plaque photographique de largeur Δx. Ce nombre est proportionnel à la concentration dans l'air des ions de mobilité comprise entre k et $k + \Delta k$, soit Δn_k. On écrira donc

$$(2) \qquad f(k) = \frac{\Delta n_k}{\Delta k} = \mathrm{C}\,\frac{\Delta \mathrm{N}_k}{\Delta x}\,\frac{\Delta x}{\Delta k} = \mathrm{C}\,\frac{\Delta \mathrm{N}_k}{\Delta x}\,\frac{1}{k^2}\,\frac{\mathrm{H}^2 v}{2\mathrm{V}} = \frac{\mathrm{CM}}{k^2}\,\frac{\Delta \mathrm{N}_k}{\Delta x}.$$

Les variations en fonction de x du nombre de traces par unité de longueur de la plaque photographique, soit $\Delta \mathrm{N}_k/\Delta x$, sont donc proportionnelles au produit $k^2 f(k)$.

3. La figure 2 représente en fonction de k les variations en valeurs relatives (comptages effectués au microscope) de la quantité $(1/k^2)$ $(\Delta \mathrm{N}_k/\Delta x)$ correspondant à un exemple. Les spectres obtenus sont sensiblement les mêmes, qu'il s'agisse des ions ThB, ou de ceux dérivés du radon, et le dépouillement statistique des traces montre qu'il s'agit d'atomes uniques de RaA ou de ThB. Ces spectres montrent l'existence de deux catégories d'ions radioactifs nettement distinctes, de mobilités correspondant sensiblement à celles qui ont déjà été signalées par Blanc et Fontan ([2]). Les ions se répartissent suivant deux bandes, l'une très étroite, correspondant à des mobilités comprises entre 1,9 et ,23 $\mathrm{cm}^2.\mathrm{V}^{-1}.\mathrm{s}^{-1}$ dont la proportion, par rapport à l'ensemble des petits ions, est de 4 % environ dans le cas du radon et inférieure à 2 % dans le cas du thoron,

l'autre plus large correspondant à des mobilités comprises entre 0,3 et 1,2 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$.

En faisant varier la tension appliquée entre les plaques A et B, on peut déplacer les bandes sur la plaque photographique sans changer la vitesse du courant d'air. On constate que leur largeur, exprimée en mobilités, est indépendante de la tension sur toute la longueur utilisée de la plaque photographique (soit 0,25 m), ce qui signifie que les résultats des mesures sont indépendants du parcours des ions en régime turbulent, ou en d'autres termes, que la diffusion turbulente n'intervient pas sensiblement comme cause d'élargissement des bandes. On définira la limite supérieure du pouvoir de résolution de l'appareil compte tenu des erreurs de comptage comme la demi-largeur de la bande étroite, soit $\Delta k = 0{,}2\ cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour $k = 2{,}1\ cm^2.V.^{-1}s^{-1}$. La mobilité d'un ion est ainsi définie avec une erreur qui ne dépasse par $\Delta k/k = 10\ \%$.

On peut faire les remarques suivantes :

a. Les ions constituant cette bande étroite, qui sont les moins nombreux, ont un coefficient de diffusion $D = 5{,}5.10^{-2}\ cm^2.s^{-1}$; on peut les assimiler à ceux observés par Chamberlain et Dyson [3].

b. D'après Langevin [4], dans un milieu gazeux donné, la mobilité d'un ion est proportionnelle à $[(M + m)/M]^{1/2}$, m désignant la masse des molécules gazeuses et M la masse de l'ion. En évaluant la constante de proportionnalité d'après les résultats des mesures de mobilité indiqués par Loeb [5], on peut calculer la mobilité correspondante. On trouve ainsi que des ions ThB = 212 et RaA = 218 auraient une mobilité $k = 2{,}15\ cm^2.V^{-1}.s^{-1}$, valeur conforme aux résultats obtenus.

c. Les ions les plus nombreux correspondent à des mobilités comprises entre 0,3 et 1,1 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$. On peut les attribuer à des agglomérats moléculaires formés sur les précédents.

(*) Séance du 12 avril 1965.

[1] H. A. Erickson, *Phys. Rev.*, 2e série, 1, n° 2, 1922, p. 117.

[2] D. Blanc et J. Fontan, *Congrès de la Health Physics Society*, Paris, décembre 1963; J. Fontan, *Thèse*, Toulouse, 1964.

[3] A. C. Chamberlain et E. D. Dyson. *Brit. J. Radiol.* 29, 1956, p. 317.

[4] P. Langevin, *Ann. Chim. Phys.*, 8e série, 1905, p. 283.

[5] L. B. Loeb, *Basic Processes of Gaseous Electronics*, Berkeley et Los Angeles, 1960.

(*C. E. A.*, B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Temps de vie d'annihilation des positons dans les oxydes alcalino-terreux.* Note (*) de MM. **Robert Paulin** et **Georges Ambrosino**, transmise par M. Francis Perrin.

Mise en évidence d'un long temps de vie d'annihilation du positon ($\geqq 10^{-8}$ s) dans la glucine, la magnésie et la chaux prouvant la formation d'un état lié du type positonium dans ces cristaux.

Pour élucider les divers mécanismes d'annihilation des positons dans les solides, il est indispensable de disposer d'un grand nombre de données expérimentales.

Si, dans le cas des métaux et des polymères, les résultats sont nombreux, seuls, Bisi et coll. [(4), (5)] ont mesuré des temps de vie d'annihilation dans les sels minéraux. Nous rapportons ici les résultats de notre étude relative aux oxydes alcalino-terreux.

Technique expérimentale. — 1. *Description et principe.* — La source de positons est constituée de ^{22}Na($\simeq 5\ \mu$Ci) déposée entre deux feuilles d'aluminium de 1,5 mg/cm^2. On peut estimer à moins de 3 % le taux d'annihilation se produisant dans la source et dans son support. La source est noyée dans la poudre à étudier (pureté chimique R. P. pour analyse) préalablement tassée à la main sur une épaisseur largement suffisante pour arrêter tous les positons. L'ensemble est enfermé dans un récipient étanche en plexiglass à parois minces. Le dispositif expérimental est du type classique lent-rapide.

Le convertisseur utilisé étudié avec le ^{60}Co possède une résolution en temps de $1,2.10^{-9}$ s. Sa linéarité sur 60 ns est meilleure que 3 %. Le rapport du nombre d'événements fortuits au nombre d'événements au pic est inférieur à 2/10 000 pour la source utilisée.

Les longs temps de vie sont mesurés par la méthode de la pente logarithmique, les vies très courtes par la méthode des premiers moments.

2. *Vérification de l'appareillage.* — Des mesures effectuées sur une série de corps déjà connus ont permis de vérifier notre appareillage.

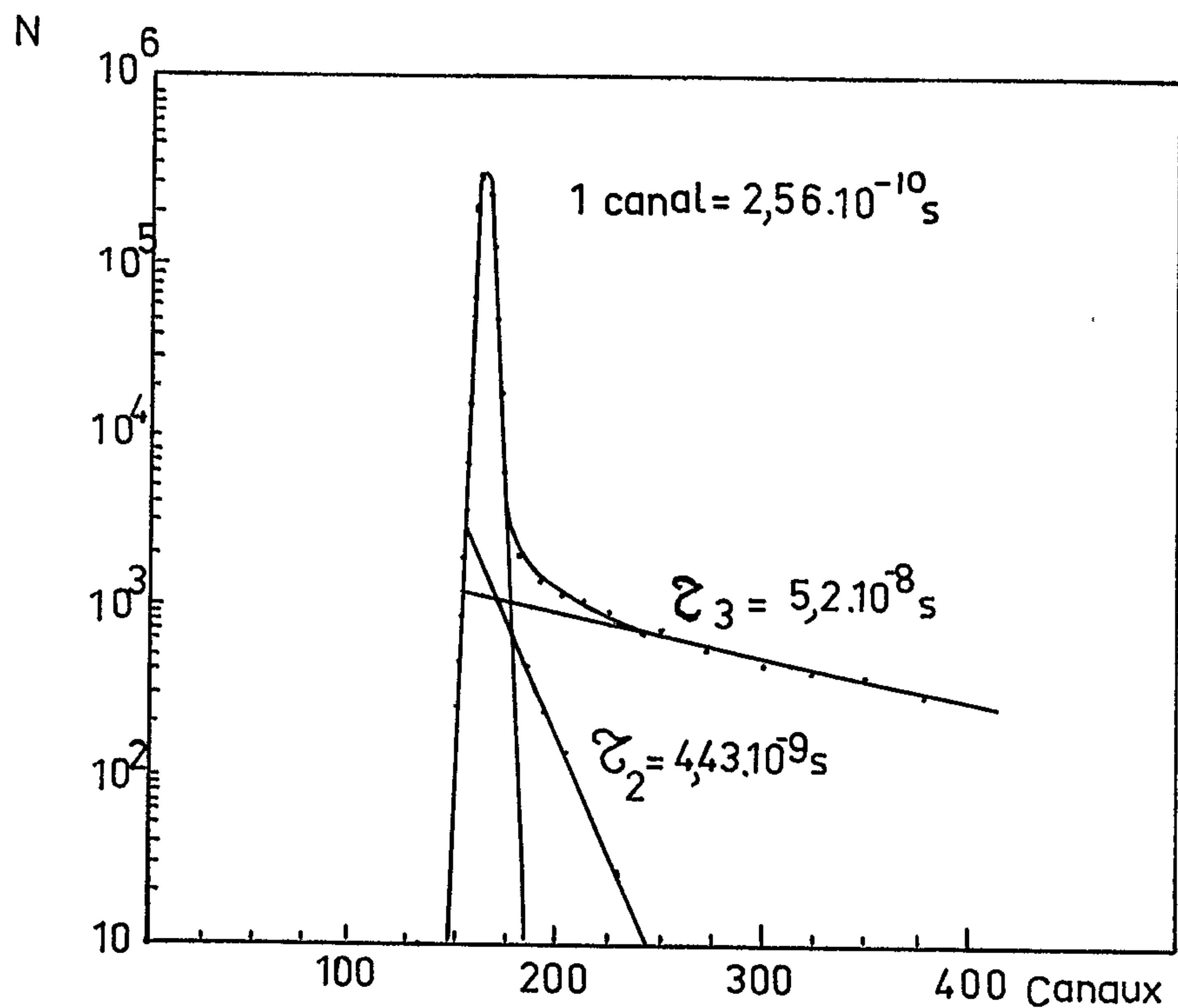
	Nos résultats.				Résultats rapportés réf. (1).			
	$\tau_1.10^{-10}$ s.	Intensité (%).	$\tau_2.10^{-9}$ s.	Intensité (%).	$\tau_1.10^{-10}$ s.	Intensité (%).	$\tau_2.10^{-9}$ s.	Intensité (%).
Téflon	4,5 ± 0,5	85	3,1 ± 0,4	15	–	–	3,5 ± 0,4	30
Polystyrène	3,5 ± 0,5	74	2,1 ± 0,3	26	3,7 ± 0,5	64	2,3 ± 0,2	36
Aluminium	3,10 ± 0,5	100	–	–	1,5 ± 0,3	100	–	–
Polyéthylène	3,9 ± 0,5	74	2,0 ± 0,3	26	3,5 ± 0,5	71	2,4 ± 0,3	29
Quartz fondu	3,2 ± 0,5	68	1,59 ± 0,3	32	3,0 ± 0,5	71	1,8 ± 0,2	29

En outre par la méthode des premiers moments nous avons mesuré la vie moyenne de l'état excité de 570 keV du ^{207}Pb. Pour diminuer les

dérives électroniques nous avons procédé par enregistrements alternés du ^{60}Co et du ^{207}Bi. Nous avons obtenu respectivement :

$$\tau = 0,92 \pm 0,3.10^{-10},$$
$$\tau = 0,77 \pm 0,3.10^{-10}\,s,$$

valeurs très voisines de celles obtenues par Gerholm (²) ($\tau = 0,9 \pm 0,3.10^{-10}\,s$) et A. Sunyar (³) ($1,10 \pm 0,15.10^{-10}\,s$) par la même méthode.



Spectre de temps d'annihilation dans BeO.

Résultats. — 1. *Hydrure et deutérure de lithium.* — Nos résultats sont voisins de ceux rapportés par Bisi (⁴)

	Nos résultats.		Résultats rapportés réf. (⁴).	
	$\tau_2.10^{-9}$ s.	Intensité (%).	$\tau_2.10^{-9}$ s.	Intensité (%).
HLi.............	2,1 ± 0,4	1,25	1,5 ± 0,1	6
DLi............	2,15 ± 0,4	1,15	–	–

Les différences d'intensité quoique sensibles peuvent s'expliquer par les techniques différentes de fabrication des échantillons. Les valeurs identiques obtenues avec l'hydrure et le deutérure confirment seulement que l'annihilation est un phénomène purement électronique.

2. *Oxydes alcalino-terreux.* — L'étude de l'annihilation dans les oxydes alcalino-terreux a donné les résultats suivants :

	$\tau_1.10^{-10}$ s.	Intensité (%).	$\tau_2.10^{-9}$ s.	Intensité (%).	$\tau_3.10^{-8}$ s.	Intensité (%).
BeO.....	$\sim$2	87	$4,4 \pm 0,2$	1,1	$5,2 \pm 0,1$	11,2
MgO.....	$\sim$2	88	$5,7 \mp 0,2$	1,1	$5,1 \pm 0,1$	10,9
CaO.....	$\sim$2	97	$2,2 \mp 0,2$	2	$1,4 \pm 0,1$	1,3
BaO.....	$\sim$2	100	—	—	—	—

Ils mettent en évidence la formation d'états liés du positon avant annihilation pour les trois premiers oxydes, l'un de ces états liés a déjà été mentionné par Bussolati et Zappa [5].

Les longues vies moyennes mesurées autorisent à penser que l'état lié le plus abondant est du type positonium (orthopositonium libre ou positonium complexé avec l'oxygène). D'autres expériences sont nécessaires pour expliquer ces composantes lentes et déterminer en premier lieu si elles correspondent à des annihilations à 2 ou 3 γ. Remarquons que dans le cas d'une annihilation à 3 γ on peut estimer à environ 2 le facteur dont devraient être majorés les pourcentages indiqués en raison de la différence de détection des γ issus d'annihilations doubles et triples.

L'absence de composante lente dans la baryte semblerait prouver que la probabilité de formation d'état lié dans ce cristal est pratiquement nulle

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) S. Berko et F. L. Hereford, *Rev. Mod. Phys.*, 28, n° 3, 1956, p. 299.
(2) T. Gerholm, *Arkiv Fys.*, 10, 1956, p. 523.
(3) A. Sunyar, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 2, 1957, p. 37.
(4) Bisi Fiorentini et Zappa, *Phys. Rev.*, 131, 1963, p. 1023.
(5) C. Bussolati et L. Zappa, *Phys. Rev.*, 136-A, 1964, p. 657.

(Institut National des Sciences et Techniques nucléaires, C. E. N., Saclay, Seine-et-Oise.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Statistique de l'interaction des molécules d'azote.* Note (*) de M. **Louis Kaiser**, présentée par M. Paul Pascal.

Il est procédé à la double vérification expérimentale d'une formule déjà proposée pour caractériser l'interaction moléculaire, dans les conditions de validité du modèle cellulaire.

Pour les molécules d'azote, la formule traduit un comportement de symétrie sphérique ainsi qu'une absence de polarisation dans un milieu caractérisé par un réseau cubique à faces centrées en phase liquide.

On a proposé dans une Note précédente [1] une formule pour déterminer les paramètres de l'interaction moléculaire ε^* et σ à partir de la donnée expérimentale de la chaleur molaire de vaporisation Λ et de la masse spécifique en phase liquide μ à diverses températures Θ, où N est le nombre d'Avogadro, k la constante de Boltzmann, M la masse molaire et Z la coordinence

$$(1)\qquad \Lambda = -\frac{1}{2}Nk\Theta - \frac{1}{2}Z\frac{N^3}{M^2}\varepsilon^*\sigma^6\left[1{,}01\left(\frac{N\sigma^3}{M}\right)^2\mu^4 - 2{,}41\,\mu^2\right].$$

Pour atteindre à une double vérification expérimentale de (1), les paramètres ε^* et σ sont calculés selon la méthode du viriel afin d'observer l'accord de la formule avec l'ensemble des variables Λ, μ et avec un réseau complet d'isothermes de compressibilité conduisant au second coefficient du viriel $B(\Theta)$ que la thermodynamique statistique [2] exprime rigoureusement par l'équation (2), pour une énergie d'interaction $\varphi(r)$ de particules séparées par la distance r

$$(2)\qquad B(\Theta) = -\frac{2\pi N}{3k\Theta}\int_0^\infty r^3\frac{d\varphi}{dr}e^{-\frac{\varphi(r)}{k\Theta}}\,dr.$$

En explicitant φ selon le potentiel de Lennard-Jones et Devonshire [3] transformé par l'insertion du diamètre de collision σ, et en réduisant par rapport au covolume $(2/3)\pi\sigma^3$ le second coefficient du viriel $B(\Theta)$ exprimé en fonction de la distance $\tilde{r} = r/\sigma$ et de la température $\tilde{\Theta} = k\Theta/\varepsilon^*$ réduites, on a

$$(3)\qquad \tilde{B}(\tilde{\Theta}) = -\frac{4}{\tilde{\Theta}}\int_0^\infty \tilde{r}^2\left(-\frac{12}{\tilde{r}^{12}} + \frac{6}{\tilde{r}^6}\right)e^{-\frac{4}{\tilde{\Theta}}\left(\frac{1}{\tilde{r}^{12}}-\frac{1}{\tilde{r}^6}\right)}\,d\tilde{r}.$$

Soit, en développant l'exponentielle en série infinie :

$$(4)\qquad \tilde{B}(\tilde{\Theta}) = \sum_{j=0}^{\infty} -\frac{2^{j+\frac{1}{2}}}{4j!}\Gamma\left(\frac{2j-1}{4}\right).\tilde{\Theta}^{-\left(\frac{2j+1}{4}\right)}.$$

Les fonctions eulériennes Γ des paramètres successifs $(2j-1)/4$ ont été calculées avec une précision suffisante [(4), (5)].

A partir d'un réseau complet d'isothermes de compressibilité résultant de mesures précises ([6]), on déduit les coefficients du viriel B(Θ) (tableau I),

TABLEAU I.

Θ (°K)	273.	298.	323.	348.	373.	398.	423.
B(Θ) (cm³/mole)	−10,30	−4,69	−0,286	+3,20	+6,55	+9,425	+12,30

et l'on forme la quantité :

$$\gamma = \frac{B(\Theta_2)}{B(\Theta_1)}.$$

En appliquant l'expression théorique (3), on recherche par approximation successive la valeur de (ε^*/k) pour laquelle la quantité

$$\tau = \frac{\tilde{B}\left(\frac{k\Theta_2}{\varepsilon^*}\right)}{\tilde{B}\left(\frac{k\Theta_1}{\varepsilon^*}\right)}$$

vérifie l'égalité $\gamma = \tau$. Essais traduits par le tableau II, pour deux types opposés d'écarts à la loi des gaz parfaits.

TABLEAU II.

$\Theta_1 = 348$; $\Theta_2 = 398$; $\gamma = 2{,}95$.					$\Theta_1 = 273$; $\Theta_2 = 323$; $\gamma = 0{,}0278$.				
$\frac{\varepsilon^*}{k}$ (°K)	97	96	95	94	$\frac{\varepsilon^*}{k}$ (°K)	97	96	95	94
τ	3,41	3,11	2,78	2,47	τ	0,1225	0,0835	0,0269	−0,0384

Avec une approximation à moins d'un degré près, on a

$$\frac{\varepsilon^*}{k} = 95\,^{\circ}\text{K}. \tag{5}$$

D'après la réduction opérée, on peut écrire

$$\frac{2}{3}\pi N\sigma^3 = \frac{B(\Theta_1)}{\tilde{B}(\tilde{\Theta}_1)} = \frac{B(\Theta_2)}{\tilde{B}(\tilde{\Theta}_2)},$$

expressions qui donnent le diamètre de collision σ. A partir de (5), on trouve

$$\sigma = 3{,}6840\ \text{Å} \qquad \left(\text{pour } \frac{2}{3}\pi N\sigma^3 = 63{,}5\ \text{cm}^3/\text{mole}\right). \tag{6}$$

Substituant (5) et (6) dans (1), on a l'expression

$$\Lambda = -\Theta - \frac{1}{2}\,2\,640\,(1{,}158\,\mu^4 - 2{,}41\,\mu^2) \tag{7}$$

qui permet de calculer la chaleur de vaporisation théorique Λ à partir des données expérimentales ([7]) de la masse spécifique μ de l'azote liquide, à diverses températures Θ (tableau III),

TABLEAU III.

Θ (°K)	77,91.	90,49.	99,27.	111,8.	119,35.	124,92.	125,87.
Λ (cal/mole)....	1341,58	1199,51	1070,23	853,20	663,15	412,58	166,63

qu'on compare aux valeurs Λ^0 mesurées ([8]) (tableau IV),

TABLEAU IV.

Θ (°K).............	77,4.	80.	90.	100.	115.	120.	126.
Λ^0 (cal/mole).....	1335	1314	1213	1102	806	622	0

A 77°K, l'écart relatif entre la valeur théorique et la donnée expérimentale est inférieur à 5 °/₀₀. A mesure qu'on s'approche du point critique, la précision diminue continûment. Mais à 6° du point critique, on a encore un accord à 6,6 % près.

Selon les hypothèses ([1]) de la formule (1), les molécules d'azote présentent statistiquement une symétrie sphérique et ne révèlent aucune polarisation. Elles sont caractérisées en phase liquide par un réseau cubique à faces centrées et, dans ce réseau, l'influence des particules lointaines n'est pas négligeable.

(*) Séance du 9 juin 1965.

([1]) H. BRUSSET et L. KAISER, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6086.
([2]) R. H. FOWLER et E. A. GUGGENHEIM, *Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press, 1960, p. 279.
([3]) J. E. LENNARD-JONES et A. F. DEVONSHIRE, *Proc. Roy. Soc.*, A 163, 1937, p. 53; A 165, 1938, p. 1.
([4]) R. B. BIRD et E. L. SPOTZ, University of Wisconsin C. M. 599, Project Nord 9938.
([5]) J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS et R. B. BIRD, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, John Wiley, New-York, 1954.
([6]) A. MICHELS, H. WOUNTERS et J. DE BOER, *Physica*, 1, 1934, p. 587.
([7]) *International Critical Tables*, Mac Graw Hill Book Company, Inc., New-York, 111, 1929, p. 204.
([8]) P. PASCAL, *Traité de Chimie minérale*, Masson, Paris, 10, 1956, p. 29.

(Centre de Recherches de Chimie,
École Centrale des Arts et Manufactures,
1, rue Montgolfier, Paris, 3e.)

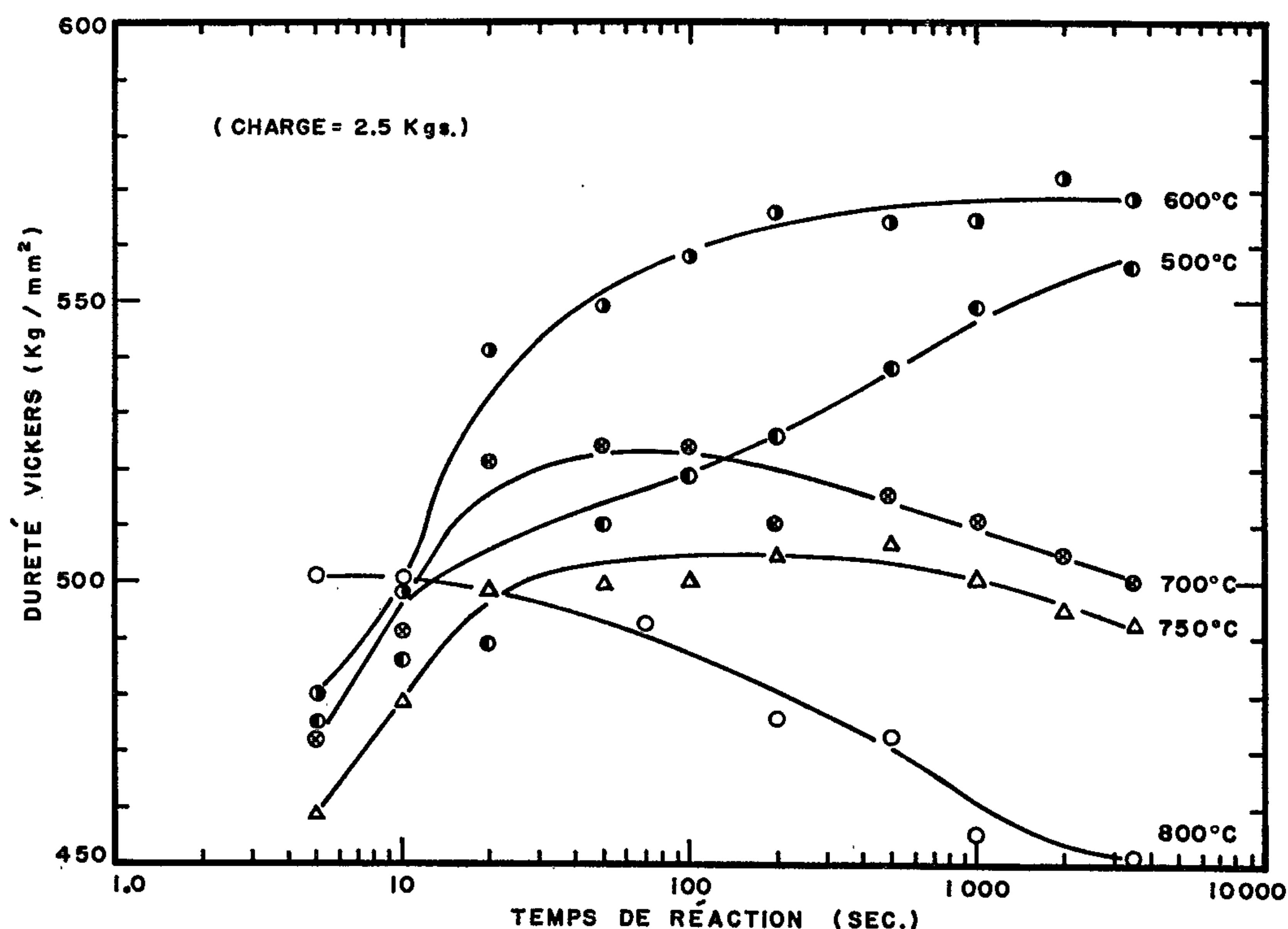
PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Durcissement structural d'un alliage de nickel* (1). Note (*) de MM. **Ghislain Bégin** et **Arthur Dubé**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans une communication récente (2), Cahn a suggéré que la décomposition de la phase α des aimants permanents de la série Alnico devrait procéder par décomposition spinodale. De telles décompositions ne requièrent pas d'acte élémentaire de germination et consistent essentiellement en la croissance d'ondes stationnaires de concentration dont la longueur d'onde diminue avec la sursaturation. Au début de la transformation, la longueur d'onde reste constante et seule l'amplitude de l'onde de fluctuation augmente (3). Or, les seuls renseignements qu'on possède sur la longueur d'onde proviennent d'observations faites à des stades relativement avancés de la précipitation. Dans de tels cas, la première approximation de la théorie ne s'applique plus et la longueur d'onde augmente. Comme ces observations révèlent des précipités dont la taille reste toujours très faible (4), on peut anticiper que les longueurs d'ondes initiales étaient encore plus courtes. Dans de telles conditions, le stade initial de la décomposition devrait procéder très rapidement.

Afin de vérifier la rapidité de la transformation à ce stade, nous nous sommes guidés sur le fait que la croissance des ondes de concentration devrait provoquer un durcissement structural (5). A cet effet, nous avons étudié le durcissement structural d'un alliage Alnico V (24 Co, 14 Ni, 8 Al, 3 Cu, 0,1 Zr, bal. Fe) après chauffage à 1000°C et transformation isotherme pour des temps variant entre 5 et 2 000 s, à des températures de 500 à 800°C. Ces expériences ont été effectuées sur des disques de 2,5 cm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur. Les résultats de ces expériences sont montrés à la figure. On notera d'abord qu'à toutes les températures de réaction, à l'exception de 800°C, il se produit un durcissement structural appréciable durant la première minute. Cependant, le taux de durcissement diminue avec le temps de réaction. Aux faibles températures de réaction, 500 et 600°C la dureté augmente de façon monotone jusqu'à 2 000 s alors qu'on observe un maximum de dureté après environ 1 mn dans le cas des réactions à 700 et 750°C et une décroissance monotone à 800°C.

Pour comprendre ce phénomène, il faut rappeler que la dureté augmente avec l'amplitude de l'onde de concentration (5) et ceci d'autant plus que la longueur d'onde est faible. Aux basses températures de réaction (500 et 600°C), on observe une augmentation de dureté lente mais relativement élevée en conséquence de la faible vitesse de la diffusion et de courtes longueurs d'onde. A 800°C, on constate un durcissement très faible en raison de la grande longueur d'onde associée à une faible sursaturation. L'adoucissement est sans doute attribuable à l'augmentation de la longueur

d'onde avec le temps qui caractérise les stades plus avancés de la transformation. Aux températures intermédiaires (700 et 750°C), on observe un maximum de dureté. L'augmentation initiale peut être attribuée à la croissance de l'amplitude de l'onde et l'adoucissement à l'augmentation de la longueur d'onde.



Ces expériences indiquent aussi que le temps requis pour atteindre le maximum de dureté diminue lorsque la température de réaction augmente. Lorsqu'on passe de 500 à 800°C, on constate que le durcissement initial se produit de plus en plus rapidement. La température correspondant à la vitesse maximale de réaction semble donc se situer au-delà de 800°C.

On notera enfin que nous n'avons pas observé de durcissement appréciable à des températures de réaction supérieures à 800°C. Nous attribuons ce phénomène aux fortes longueurs d'ondes qui prévalent dans de telles conditions.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) Dénomination technique : Alnico V.

(2) J. W. CAHN, *J. Appl. Phys.*, 34, n° 12, 1963, p. 3581.

(3) J. W. CAHN, *Acta Met.*, 9, 1961, p. 795.

(4) *Voir*, par exemple : P. J. TUFTON, *Thèse*, Cambridge, 1963; H. ZIJLSTRA, *J. Appl. Phys.*, 32, n° 3, 1961, p. 194 S.

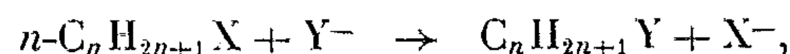
(5) J. W. CAHN, *Acta Met.*, 11, 1963, p. 1275.

(*Université Laval, Québec, Canada.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Invariance de la réactivité d'halogénures aliphatiques à très grande longueur de chaîne.* Note (*) de MM. **Albert Kirrmann** et **Jean-Jacques Delpuech**, présentée par M. Paul Pascal.

La réactivité des bromures primaires de *n-alcoyle* $C_nH_{2n+1}Br$ dans des réactions de substitution nucléophile bimoléculaire par l'ion N_3^- au sein de l'hexamétapol reste invariable lorsque n varie de 18 à 30.

Ce travail étend les résultats obtenus précédemment [(1), (2)] dans des réactions du type



$$n\text{-}C_nH_{2n+1}X + Y^- \rightarrow C_nH_{2n+1}Y + X^-,$$

où X représente Cl, Br, I, et Y divers réactifs nucléophiles, n pouvant varier de 3 à 18. Nous avons montré d'une part que les constantes k de vitesses de réaction présentaient de faibles variations irrégulières, tandis que l'énergie d'activation $E^{\neq}$ peut montrer deux maximums pour les mêmes valeurs de n : $n = 6$ et $n = 10$.

Les conditions pour que cet effet soit observé sont les suivantes :

a. emploi d'un solvant dipolaire aprotique;

b. emploi d'un substrat à halogène non trop gros : chlorure ou bromure;

c. emploi d'un réactif convenable, de petit volume (OH^-, N_3^-), soluble dans le milieu réactionnel.

Il fallait de plus un solvant capable de solubiliser des corps à chaîne très longue : l'hexamétapol, solvant de polymères divers, est le seul solvant polaire qui nous ait permis de dissoudre le bromure d'alcoyle le plus lourd de la série : $C_{30}H_{61}Br$, à raison de 1 mmole/l à 15°C. Cette solubilité diminuant avec la température, nous avons dû opérer entre 15 et 30° [au lieu de 5 et 20° pour les expériences analogues précédemment décrites (3)]. La réaction étant alors très rapide, nous avons dilué l'ion attaquant N_3^- à raison de 2 mmoles/l. Les prises d'essai sont rapidement soutirées de 2 en 2 mn, diluées trois fois avec de l'eau distillée, ce qui arrête la réaction, dont on détermine le degré d'avancement par dosage potentiométrique du brome ionisé. Par rapport aux expériences précédentes (3), le bromure organique a été dilué 10 fois, et nous sommes à la limite expérimentale de la méthode. L'hexamétapol commercial doit être, pour cette raison, distillé avec soin de manière à éliminer toute trace de Cl^- des fractions médianes. Les erreurs sur $E^{\neq}$ sont donc plus grandes : 0,2 kcal/mole (erreur probable estimée selon la méthode des moindres carrés).

La série des bromures essayés comprend les valeurs suivantes de n : 7, 18, 19, 20, 21, 26, 30. Les bromures à 19, 26, 30 atomes de carbone, ont été préparés selon des méthodes mises au point dans notre laboratoire par M. Cl. Wakselman (4); celui à 21 atomes de carbone par dégradation

de l'acide béhénique pur selon la méthode de Hundsdiecker, celui à 20 atomes de carbone par bromuration de l'alcool arachidique, lui-même obtenu par réduction d'acide arachidique pur. Ces bromures ont une analyse pondérale correcte : en particulier, la teneur en brome estimée en fin de réaction coïncide avec la valeur calculée avec une précision relative de ± 0,5 %. La chromatographie en phase gazeuse révèle moins de 1 % d'homologues inférieurs. Le bromure de n-heptyle a été inclus à titre de comparaison, les constantes de vitesses ayant augmenté par dilution par rapport aux expériences précédentes ([3]), probablement par effet de force ionique.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-joint. Aux erreurs expérimentales près, on constate une remarquable constance de k et de $E^{\neq}$ qui confirme notre observation de la même réaction dans le DMSO où la même régularité avait été observée jusqu'à $n = 18$. Ce fait justifie les hypothèses généralement admises dans les cinétiques de polymérisation où l'on suppose les valeurs de k constantes tout au cours de la réaction, c'est-à-dire indépendantes de la longueur du polymère.

Résultats cinétiques de la réaction



$$C_nH_{2n+1}Br + N_3^- \rightarrow C_nH_{2n+1}N_3 + Br^-.$$

(Constantes de vitesse k en l.mole^{-1}.s^{-1} ; énergies d'activation $E^{\neq}$ en kcal/mole.)

	n =						
	7.	18.	19.	20.	21.	26.	30.
$k_{15°}$	$0,97_2$	$0,97_0$	$0,97_5$	$0,97_0$	$0,96_9$	$0,97_0$	$0,97_1$
$k_{20°}$	1,43	1,43	1,41	1,44	1,43	1,46	1,46
$k_{25°}$	2,17	2,16	2,15	2,21	2,19	2,19	2,20
$k_{30°}$	3,16	3,15	3,16	3,10	3,09	3,10	3,14
$E^{\neq}$	13,71	13,68	13,69	13,58	13,55	13,50	13,64
	±0,14	±0,12	±0,22	±0,23	±0,21	±0,16	±0,13

(*) Séance du 14 juin 1965.

([1]) A. Kirrmann et J.-J. Delpuech, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 127.
([2]) J.-J. Delpuech, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 359.
([3]) J.-J. Delpuech, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6355.
([4]) Cl. Wakselman, Expériences inédites.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure,
24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Contribution à l'étude du système* $CuCl_2$-CuO-H_2O *à* 25°C. Note (*) de Mme **Léone Walter-Lévy** et M. **Michel Goreaud**, présentée par M. Paul Pascal.

Nous avons précédemment montré que l'action de l'oxyde cuivrique sur les solutions de chlorure neutre, maintenues à l'ébullition, conduit à la formation de cinq sels basiques ([1]) et remarqué que ces composés évoluaient par abaissement de la température. Le nouveau système obtenu après

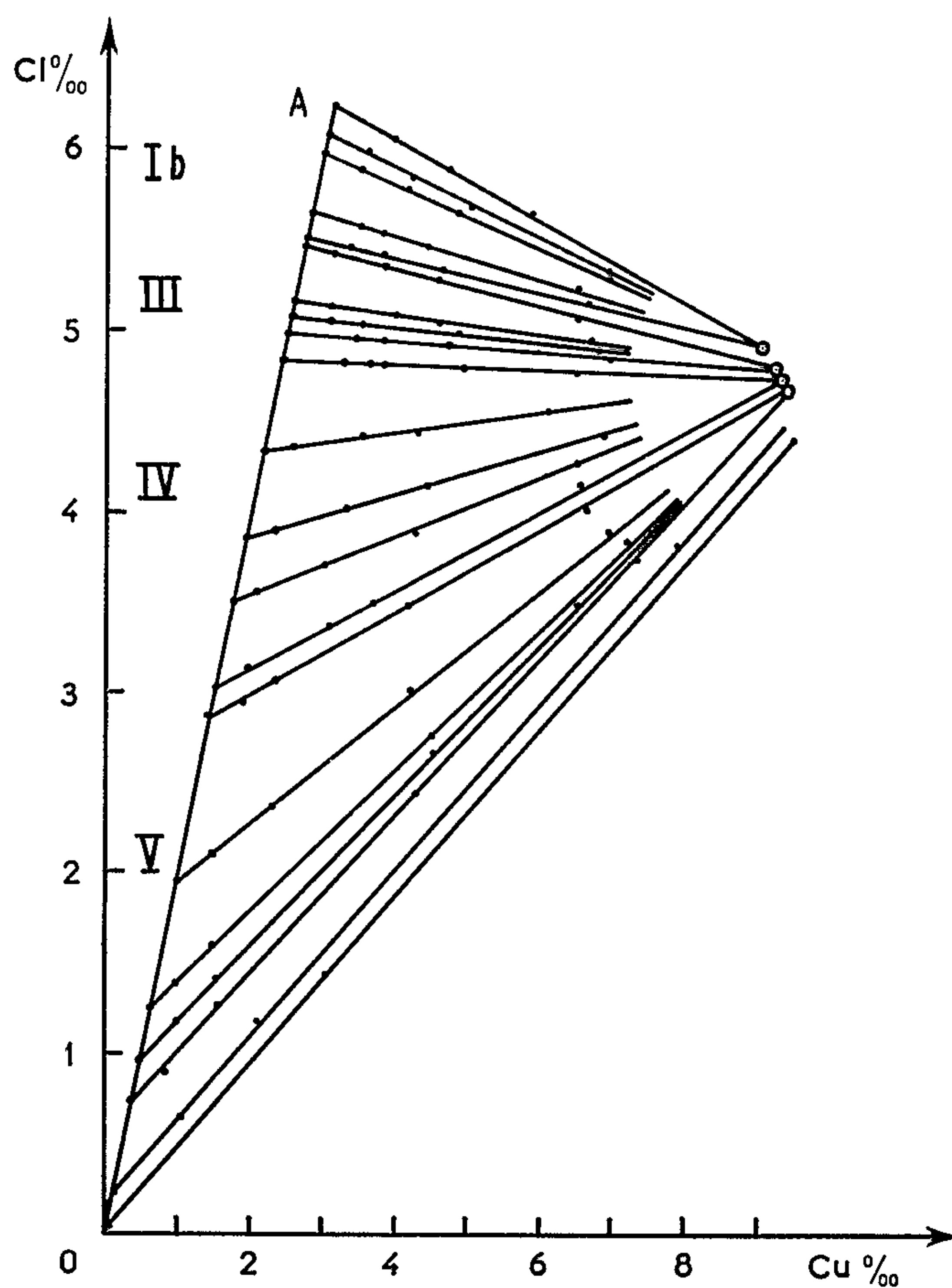


Fig. 1.

refroidissement a, par suite, été étudié. A cet effet, les prélèvements relatifs à la précédente recherche étant effectués, les mélanges ont été placés dans une enceinte thermostatique réglée à 25°C.

L'équilibre s'établit d'autant plus lentement que la dilution est plus grande. Il a été vérifié qu'à la concentration de 0,65 mole de sel neutre, le système reste identique à lui-même de 1 à 12 mois, ce qui a conduit à déterminer la nature des équilibres au bout de 2 mois.

La méthode des restes a été appliquée pour établir la composition des phases solides. Par ailleurs, ces dernières ont été analysées directement après filtration, lavage à l'alcool et dessiccation sur du chlorure de calcium. Le cuivre, le chlore et l'eau ont été dosés suivant les méthodes précédemment décrites ([1]).

Les résultats obtenus ont permis de tracer les droites reproduites sur la figure 1, où les concentrations sont exprimées en atomes-grammes pour 1000 g d'échantillon.

La limite inférieure de la formation des sels basiques se retrouve pour 0,35 molécule de sel neutre.

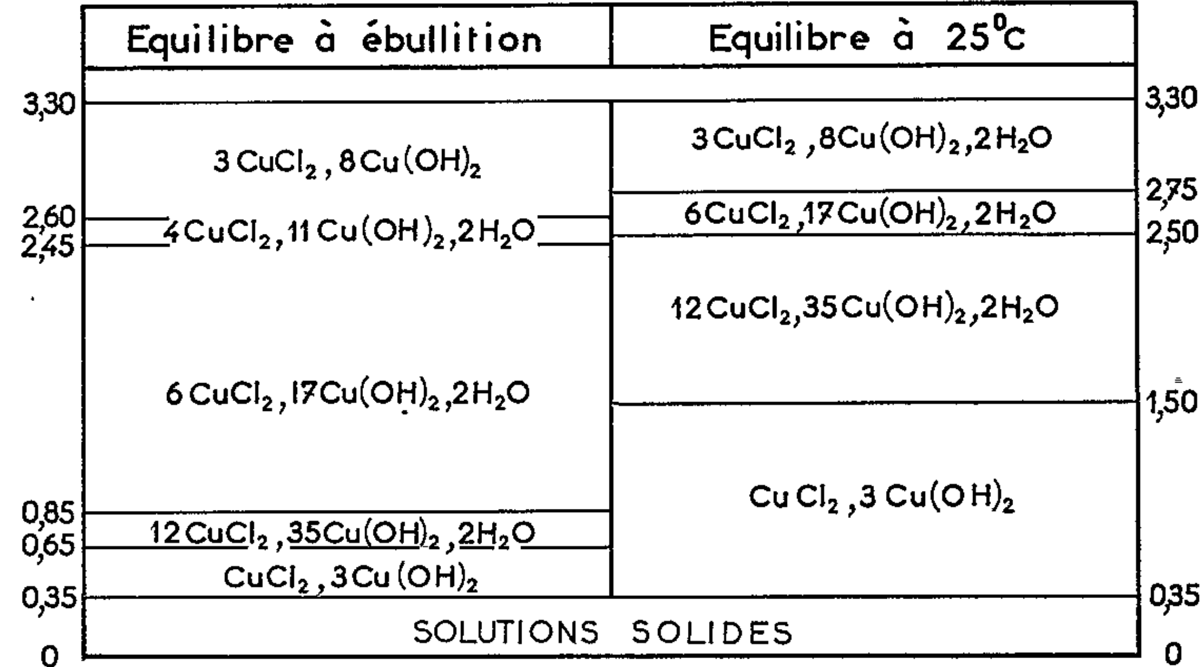


Fig. 2.

Les coordonnées des quatre points d'intersection des droites de restes ont permis de donner aux sels basiques les formules suivantes :

(I *b*)	$3CuCl_2$, $8Cu(OH)_2$, $2H_2O$	ou	$Cu_{44}(OH)_{64}Cl_{24}(H_2O)_8$,
(III)	$6CuCl_2$, $17Cu(OH)_2$, $2H_2O$	ou	$Cu_{46}(OH)_{68}Cl_{24}(H_2O)_4$,
(IV)	$12CuCl_2$, $35Cu(OH)_2$, $2H_2O$	ou	$Cu_{47}(OH)_{70}Cl_{24}(H_2O)_2$,
(V)	$CuCl_2$, $3Cu(OH)_2$	ou	$Cu_{48}(OH)_{72}Cl_{24}$.

Nous avons en effet obtenu, comme le montrent les valeurs groupées ci-après, une bonne concordance entre les rapports Cu/Cl et H_2O/Cl calculés d'après ces formules ou déduits de la méthode des restes. Ces mêmes rapports, établis d'après les analyses des solides isolés par lavage, montrent que les sels (I *b*) et (III) sont sensiblement altérés. Les sels (IV) et (V) sont très légèrement déshydratés; comme les autres sels, bien qu'à un moindre degré, ils seraient détériorés par lavage à l'eau et à l'acétone.

		(I *b*).	(III).	(IV).	(V).
Cu/Cl.	Solides lavés...........	1,890	1,935	1,965	1,984
	Méthode des restes.....	1,833	1,916	1,962	1,998
	Théorique.............	1,833	1,916	1,958	2,000
H_2O/Cl.	Solides lavés...........	1,523	1,555	1,498	1,481
	Méthode des restes.....	1,666	1,577	1,525	1,498
	Théorique.............	1,666	1,583	1,541	1,500

Le système qui s'établit par refroidissement à 25°C diffère notablement de celui formé initialement à l'ébullition. Le composé (I *a*), $3\,CuCl_2$, $8\,Cu(OH)_2$, a fait place à un hydrate à $2\,H_2O$. Le sel (II), $4\,CuCl_2$, $11\,Cu(OH)_2$, $2\,H_2O$ n'apparaît plus. Les chlorures (III), (IV), (V) se retrouvent entre d'autres limites de concentration. L'évolution des zones de formation d'un équilibre à l'autre est mise en évidence sur la figure 2.

Elle implique d'après notre mode opératoire, la transformation au cours du refroidissement de sels moins basiques en composés plus basiques.

La courbe OA (*fig.* 1), qui représente la teneur en chlore des solutions finales en fonction de leur concentration en cuivre, est presque confondue avec la droite qui correspondrait à la composition des solutions de sel

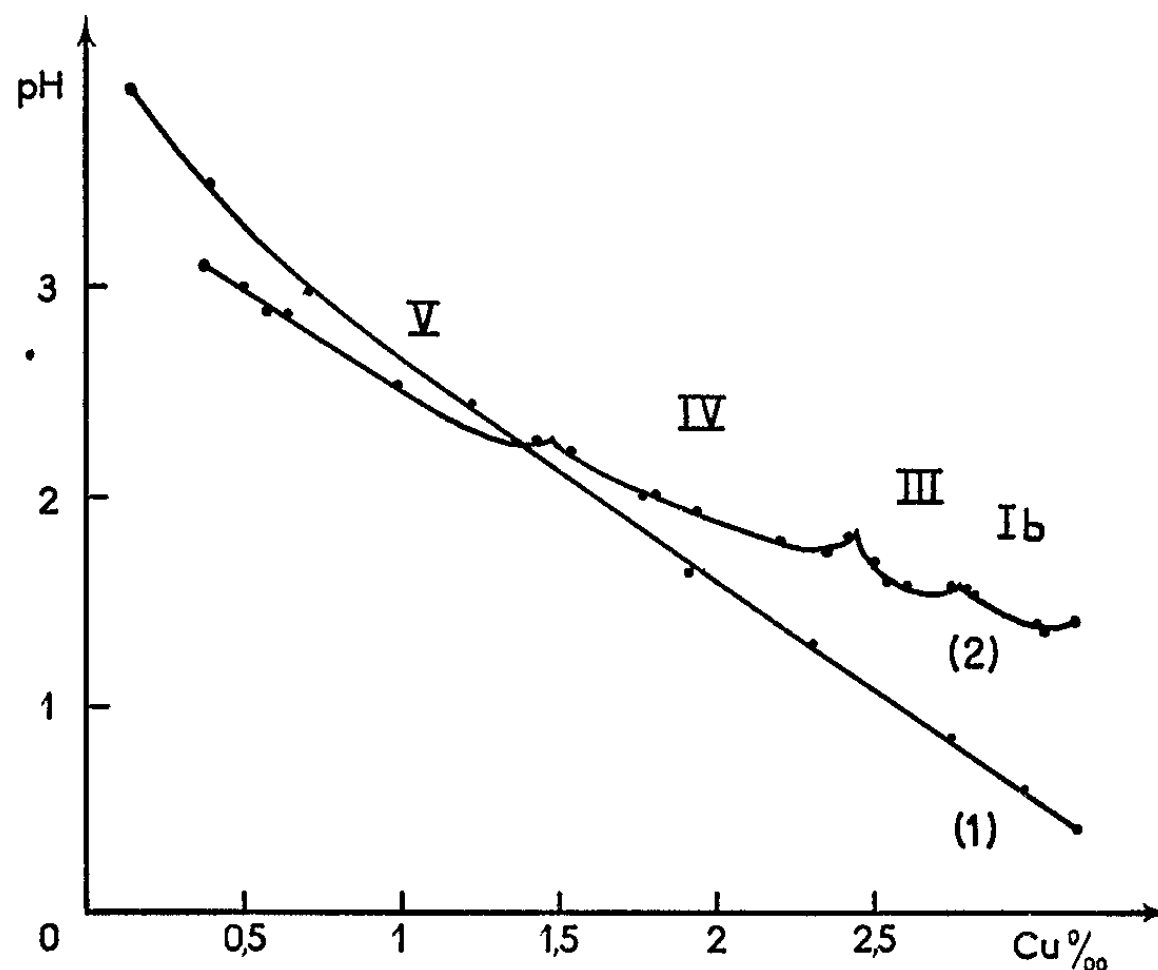


Fig. 3.

neutre, car les solubilités de l'oxyde de cuivre et des sels basiques, qui croissent avec les concentrations, sont toujours très faibles. En effet, la teneur en mole de CuO pour 1000 g de solution, passe de 0,0065 à 0,065 quand la concentration en chlorure s'élève de 0,12 à 3,3 moles. Les singularités qui devraient marquer les frontières des zones de formation des divers sels ne peuvent apparaître. Ces limites ont pu toutefois être précisées, accusées par des points de rebroussement, en représentant les pH des solutions finales en fonction de la concentration (courbe 2, *fig.* 3).

Il y a lieu de remarquer que le pH décroît moins rapidement avec la concentration pour les solutions en équilibre avec les sels basiques que pour les solutions de sel neutre (courbe 1, *fig.* 3). Par ailleurs, les pH des solutions sont d'autant plus élevés que les phases solides sont plus basiques, ce qui est à rapprocher du fait que par le refroidissement, qui augmente le pH des solutions, il y a transformation des sels formés à l'ébullition en composés plus basiques.

Après établissement de l'équilibre à 25°C, les phases solides ont même röntgénogramme, qu'elles soient isolées avec légère altération par filtration, lavage et dessiccation, ou simplement pressées entre papiers filtres.

Les diagrammes des divers sels offrent une analogie frappante entre eux et avec ceux obtenus à partir des composés formés à l'ébullition ([1]). Des différences dans la position et l'intensité des raies apparaissent toutefois. Les variations s'accentuent avec le temps pendant lequel les équilibres sont maintenus à 25°C. Au bout d'un an, le sel (V), $CuCl_2$, $3Cu(OH)_2$, dont la composition n'a jamais varié au cours du temps, donne un spectre qui conduit aux équidistances réticulaires et intensités correspondantes suivantes :

5,457 (100); 5,048 (5); 4,697 (20); 4,537 (5); 3,420 (15); 3,010 (5); 2,897 (30); 2,842 (5); 2,778 (70); 2,762 (85); 2,746 (70); 2,720 (25); 2,346 (15); 2,272 (75); 2,249 (40); 2,205 (5); 2,052 (5); 2,032 (10); 1,910 (5); 1,899 (10); 1,821 (25); 1,813 (20); 1,750 (5); 1,708 (40); 1,667 (5); 1,630 (10); 1,603 (5); 1,522 (5); 1,506 (15); 1,489 (10); 1,449 (5); 1,421 (5); 1,414 (5); 1,388 (5); 1,379 (5); 1,372 (10); 1,359 (10).

Les équidistances du chlorure (V) obtenu après refroidissement à 25°C diffèrent assez sensiblement de celles données pour le même sel formé à l'ébullition.

L'ambiguïté subsiste quant à la détermination du système cristallin. Il semble que le réseau soit voisin de celui de la paratacamite, hexagonale rhomboédrique, de paramètres : $a = 13{,}67$, $c = 14{,}04$ d'après Oswald et Feitknecht ([1]). En effet, les équidistances trouvées coïncident à moins de 3 ‰ près avec celles calculées d'après ces paramètres.

Toutefois, les valeurs 5,048 (5); 2,842 (5); 2,778 (70) restent en dehors de ce système. Elles s'intègrent à moins de 5 ‰ près avec celles calculées d'après les paramètres donnés par Wells ([1]) pour l'atacamite orthorhombique, soit : $a = 6{,}01$, $b = 9{,}13$, $c = 6{,}84$. Par ailleurs, les équidistances indiquées ci-dessus sont en accord à moins de 5 ‰ près avec celles calculées à partir de l'atacamite, si l'on excepte les valeurs 4,697 (20); 2,897 (30) et 1,910 (5) qui peuvent être attribuées au système paratacamite.

L'étude du système $CuCl_2$-CuO-H_2O à 25°C et à l'ébullition nous a donc permis de distinguer six chlorures basiques cuivriques qui, à l'exception du sel $Cu_{44}(OH)_{64}Cl_{24}$, présentent un rapport constant et égal à 3 entre les 72 atomes d'oxygène provenant, soit des hydroxyles, soit des molécules d'eau et les 24 atomes de chlore. Le nombre des atomes de cuivre est conditionné par la concentration et la température des solutions. Les röntgénogrammes, toujours du même type, évoluent sensiblement suivant des étapes qui marquent la formation des divers sels.

(*) Séance du 9 juin 1965.
([1]) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4531.

(*Laboratoire de Chimie minérale*
de la Faculté des Sciences de Caen, Calvados.)

ÉLECTROCHIMIE APPLIQUÉE. — *Étude de la résistance à la corrosion des dépôts électrolytiques de nickel sur le fer.* Note (*) de MM. **Daniel Maestri** et **Jean Talbot**, présentée par M. Georges Chaudron.

Un revêtement électrolytique est caractérisé par la nature du métal qui le constitue et par sa porosité due, soit aux impuretés présentes dans le métal support, soit au dégagement gazeux résultant du processus d'électrolyse à la cathode. Les pores communiquent plus ou moins entre eux. Cependant on admet qu'à partir d'une certaine épaisseur de dépôt la probabilité de communication des pores devient suffisamment faible pour que le métal de base soit isolé du milieu extérieur. La porosité serait

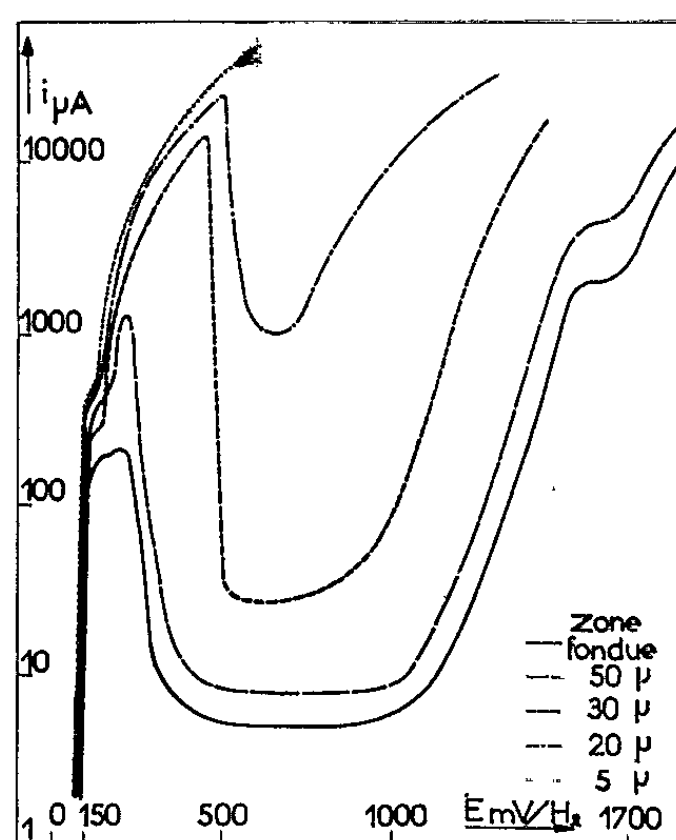


Fig. 1. — Courbes de polarisation anodique de différents revêtements de nickel.

donc une fonction de l'épaisseur du dépôt et pour une épaisseur suffisante, le revêtement devrait se comporter comme un échantillon de métal massif. En fait, la connaissance de l'épaisseur du dépôt est insuffisante pour donner une valeur de la porosité réelle puisque, à épaisseur donnée, celle-ci peut varier avec les conditions d'électrolyse. Il est donc important d'avoir une mesure directe de la porosité du dépôt.

Le contrôle de la porosité des revêtements électrolytiques de nickel sur le fer se fait en général par la détermination du nombre de piqûres qui apparaissent quand les échantillons sont soumis à l'action d'un réactif corrosif. Dans ce travail nous nous sommes proposé de voir si certaines méthodes électrochimiques permettaient de déterminer la porosité des dépôts électrolytiques de nickel.

Sur des éprouvettes de fer Armco, on a effectué des revêtements de différentes épaisseurs dans un bain de Watts contenant du lauryl-sulfate de sodium, produit mouillant, qui évite les discontinuités du dépôt. Le nickel massif qui sert d'étalon a été préparé par la méthode de la zone fondue au Centre d'Étude de Chimie métallurgie de Vitry (C. N. R. S.). L'étude électrochimique a été faite dans l'acide sulfurique N/10 saturé en oxygène. Ce milieu a été choisi parce qu'il est particulièrement favorable à la passivation du nickel.

Au bout de 1 h environ d'immersion dans l'électrolyte, les échantillons atteignent un potentiel de dissolution stable dont la valeur devient plus positive quand l'épaisseur du dépôt augmente : le potentiel d'un échantillon revêtu de 20 μ de nickel, est de + 125 mV/H_2 celui d'un échantillon revêtu de 50 μ de nickel atteint + 145 mV/H_2. Toutefois si un échantillon ayant un revêtement de 50 μ d'épaisseur est maintenu dans la solution en l'absence de tout courant imposé, on observe que son potentiel de dissolution évolue avec le temps. En 24 h il décroît de + 145 à + 125 mV/H_2. Cette variation du potentiel est due à une attaque du nickel au niveau des pores.

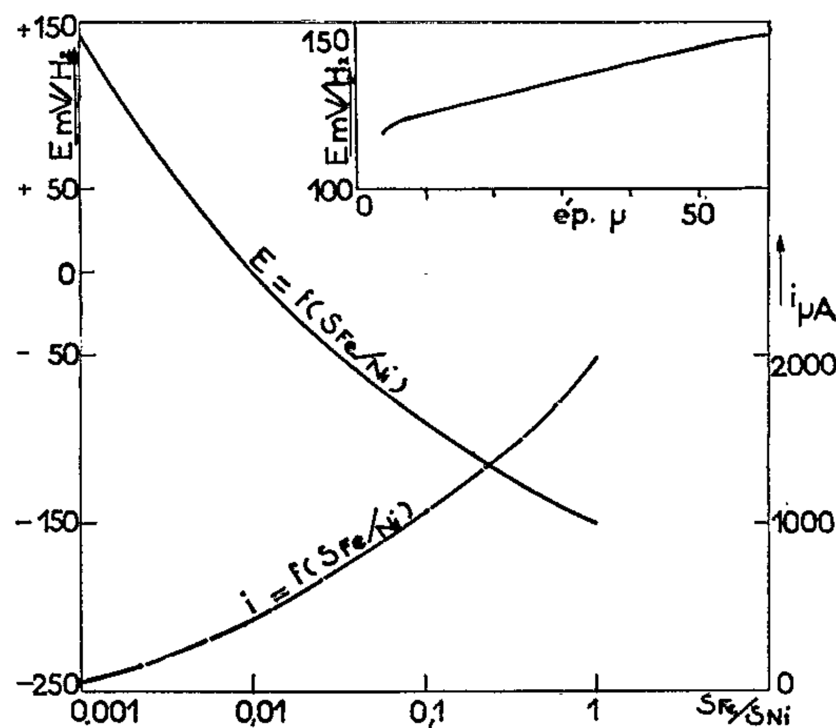


Fig. 2. — Variation du potentiel de dissolution et de l'intensité du courant de corrosion en fonction de la porosité des revêtements de nickel.

Lorsque le potentiel de dissolution stable est atteint, les éprouvettes sont polarisées anodiquement par la méthode potentiocinétique. Le nickel massif et l'échantillon revêtu d'un dépôt de 50 μ ont un comportement voisin : l'état passif est atteint pour un potentiel de + 350 mV/H_2 environ et l'intensité correspondant au palier de passivation est faible, de l'ordre de 5 μA (*fig.* 1). Si l'épaisseur du revêtement de nickel est de 20 μ, le phénomène de passivation apparaît encore mais l'intensité correspondant au maximum de la courbe atteint 24 mA et l'intensité relative au palier

environ 900 μA. Pour des revêtements d'épaisseur inférieure à 20 μ, on n'observe plus de passivation.

Le potentiel de dissolution d'une éprouvette de fer recouverte de nickel et la forme de la courbe de polarisation anodique correspondante dépendent donc de l'épaisseur de revêtement. Nous pensons que ce phénomène traduit le fait que la surface du fer au contact de l'électrolyte diminue quand l'épaisseur du dépôt augmente.

Nous avons donc cherché à déterminer directement la variation du potentiel de dissolution et de l'intensité du courant de corrosion d'éprouvettes composites nickel-fer, en fonction du rapport des surfaces S_{Fe}/S_{Ni}. Pour cela nous avons utilisé la méthode des diagrammes d'Evans. La figure 2 indique les résultats obtenus. On observe que si le rapport des surfaces S_{Fe}/S_{Ni} augmente, le potentiel de dissolution de l'éprouvette composite devient plus négatif, tandis que l'intensité du courant de corrosion croît. Si l'on connaît le potentiel de dissolution d'une éprouvette de fer revêtue de nickel, on pourra déduire de la courbe précédente le rapport des surfaces S_{Fe}/S_{Ni}, donc la porosité du dépôt. Par exemple, une éprouvette dont le potentiel de dissolution est de $+ 125$ mV/H_2, et dont le revêtement de nickel a une épaisseur de 20 μ dans les conditions de nos essais, présente un rapport S_{Fe}/S_{Ni} égal à 0,0012. La surface de fer laissée à nu est égale à 0,12 % de la surface totale.

Les courbes intensité-potentiel, tracées quand l'échantillon plonge dans l'acide sulfurique N/10, permettent donc de donner des renseignements qualitatifs sur la porosité d'un dépôt de nickel sur fer, suivant l'aptitude de l'éprouvette à se passiver dans ce milieu. De plus, si l'on connaît le diagramme d'Evans du couple nickel-fer, la mesure précise du potentiel de dissolution donne une valeur de la porosité du dépôt.

(*) Séance du 14 juin 1965.

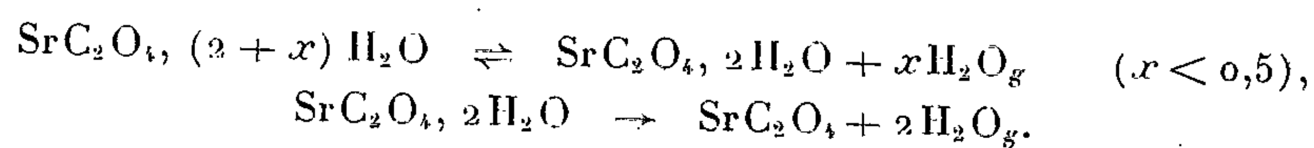
(1) W. A. Wesley, *Nickel and Chromium Coatings-Corrosion Handbook*, éd. H. H. Uhlig Pub. J. Wiley and Sons Ltd, 1948.

(2) N. D. Greene, *1st International Congress of Metallic Corrosion*, London.

(*Laboratoire de Génie chimique, Faculté des Sciences de Paris, E.N.S.C.P.*)

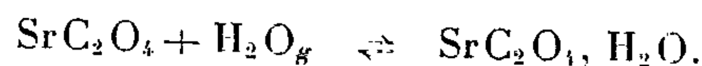
CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude de la déshydratation de* $SrC_2O_4, (2+x) H_2O$ *sous pression de vapeur d'eau contrôlée.* Note (*) de Mme **Ginette Watelle-Marion**, MM. **Norbert Gérard**, **Michel Lallemant** et **Jean-Claude Fresse**, présentée par M. Georges Champetier.

Cette étude, effectuée par thermogravimétrie et diffractométrie X associée à l'analyse thermique différentielle, conduit à proposer le schéma de déshydratation suivant :



$$SrC_2O_4, (2+x) H_2O \rightleftharpoons SrC_2O_4, 2H_2O + xH_2O_g \qquad (x < 0{,}5),$$
$$SrC_2O_4, 2H_2O \rightarrow SrC_2O_4 + 2H_2O_g.$$

L'hydratation de l'anhydre conduit à l'équilibre



$$SrC_2O_4 + H_2O_g \rightleftharpoons SrC_2O_4, H_2O.$$

Aucune phase intermédiaire n'a été observée entre le dihydrate et l'anhydre, toutefois 0,5 H_2O par mole de dihydrate soit 4 H_2O par maille élémentaire présentent un comportement particulier au cours de la thermolyse.

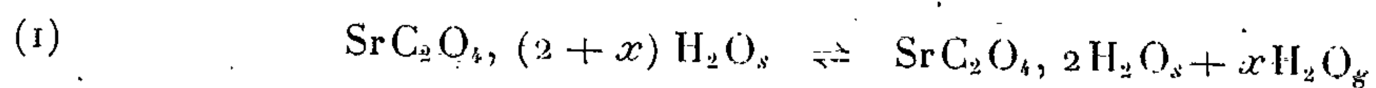
Les méthodes expérimentales utilisées sont d'une part l'analyse thermogravimétrique, d'autre part la diffractométrie X associée à l'analyse thermique différentielle [2].

L'hydrate $SrC_2O_4, (2+x) H_2O$, où $0{,}35 < x < 0{,}46$ d'après les dosages effectués dans les conditions ambiantes, cristallise dans le système quadratique. Ce sel est obtenu sous forme de cristaux transparents par diffusion lente des ions $C_2O_4^=$ et Sr^{++} [3] au sein d'une solution aqueuse.

Les expériences d'analyse thermogravimétrique furent réalisées sur des échantillons de faible masse (10 mg environ) constitués par un monocristal ou une poudre de granulométrie comprise entre 10 et 20 μ et soumis à des pressions de vapeur d'eau $\leq$ 70 mm de mercure; la vitesse de montée ou descente linéaire de température se situe, selon les expériences entre 1 et 10°C/h. L'étude des thermogrammes obtenus traduit l'existence, par mole de sel, de x mole d'eau non stœchiométrique et de 2 moles d'eau de structure dont le départ s'effectue sans qu'apparaisse la phase monohydratée.

Deux de ces isobares relatives respectivement aux pressions de vapeur d'eau de 9,3 et 71 mm de mercure sont représentés sur la figure 1.

a. Étude de l'eau non stœchiométrique. — La divariance du système



(1) $$SrC_2O_4, (2+x) H_2O_s \rightleftharpoons SrC_2O_4, 2H_2O_s + xH_2O_g$$

est prouvée par le fait que des arrêts de température provoqués lors de la montée conduisent à des paliers comme ceux qui sont représentés par le faisceau a de la figure 1. Une famille d'isostères a pu ainsi être tracée et leurs transformées (*fig.* 2) ont conduit au calcul des ΔH des réactions correspondantes. De plus, aucun changement de structure n'apparaît au

cours de cette première étape de la déshydratation et l'effet thermique se manifeste par un pic très étalé p_1 ce qui confirme que cette sorte d'eau est soit zéolitique soit adsorbée.

b. Étude de l'eau de structure. — Le pseudo-palier qui apparaît sur certains thermogrammes, précédant le palier de l'anhydre, peut faire penser à l'existence d'un hydrate intermédiaire notamment du monohydrate comme l'ont signalé Mmes Walter-Lévy et Laniepce [4]; or, divers arguments tirés d'une étude plus approfondie réfutent cette affirmation.

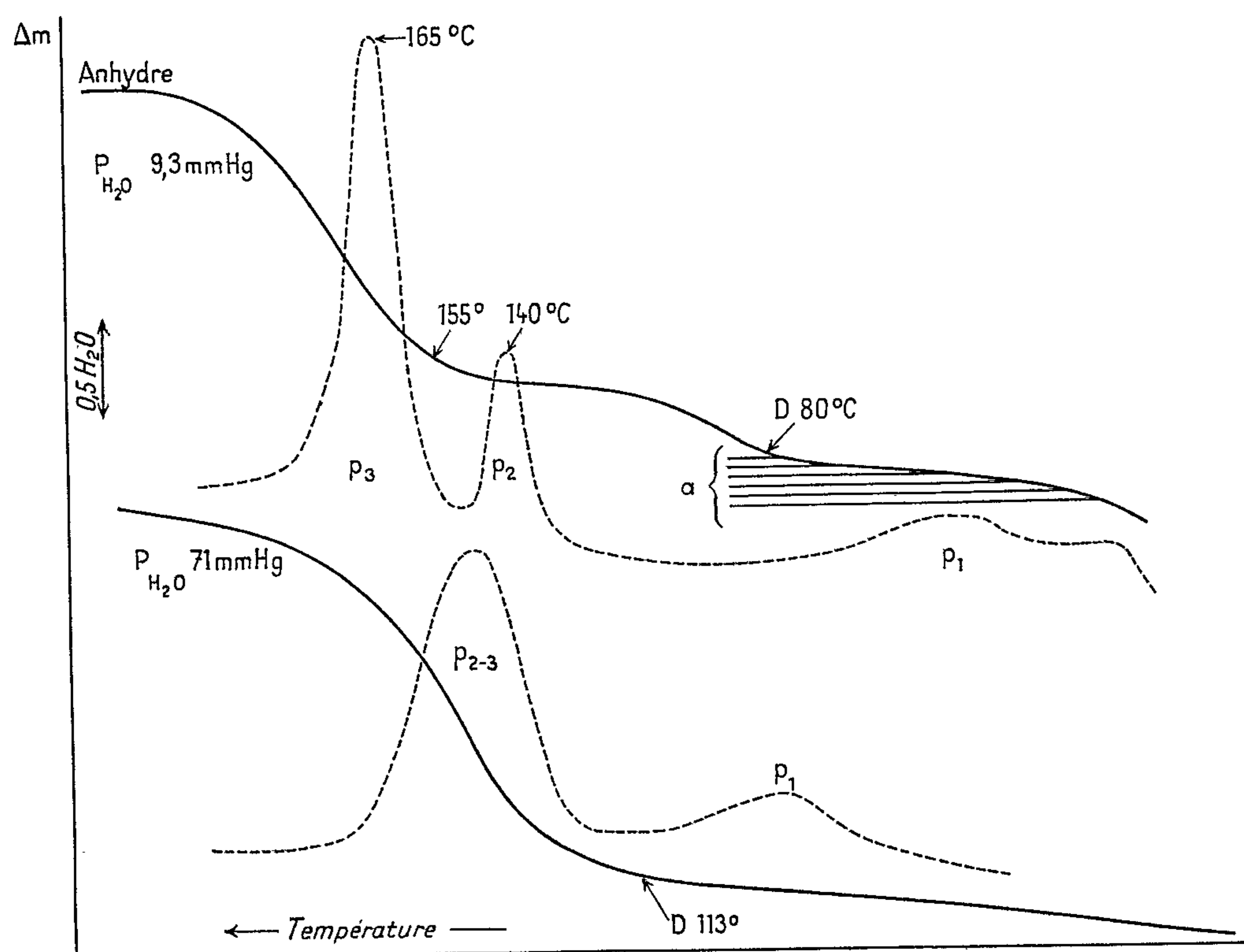
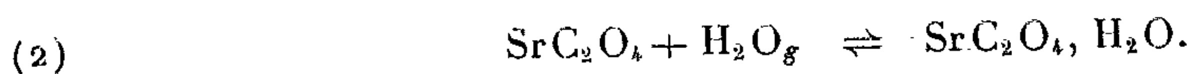


Fig. 1. — Thermogrammes réalisés respectivement sous 9,1 et 71 mm de mercure et courbes d'ATD effectuées sur monocristal. La lettre D inscrite sur les thermogrammes indique le début de la déshydratation du dihydrate.

Ce pseudo-palier, dont le point d'inflexion correspond à environ 1,5 H_2O par mole n'apparaît en effet que sous vide ou sous une pression de vapeur < 40 mm de mercure. Pour des pressions plus élevées le palier de l'anhydre est seul observé. Ces résultats sont confirmés par ceux de l'analyse thermique différentielle montrant la présence de deux pics endothermiques p_2 et p_3 dans le premier cas et d'un seul p_{2-3} dans le second.

D'autre part, l'étude de la déshydratation du monohydrate montre l'existence de l'équilibre



(2) $$SrC_2O_4 + H_2O_g \rightleftharpoons SrC_2O_4, H_2O.$$

Or, si la thermolyse du dihydrate comportait cette phase intermédiaire, une descente de température, ramenant en cours de déshydratation le cristal dans le domaine de stabilité de SrC_2O_4, H_2O devrait se traduire par un accroissement de la masse. En fait, il n'en est rien; la réaction qui est effectivement réversible jusqu'à la teneur d'environ 1,5 H_2O par mole de sel devient ensuite irréversible et il est nécessaire d'atteindre le palier de l'anhydre pour constater une reprise de poids qui conduit très lentement

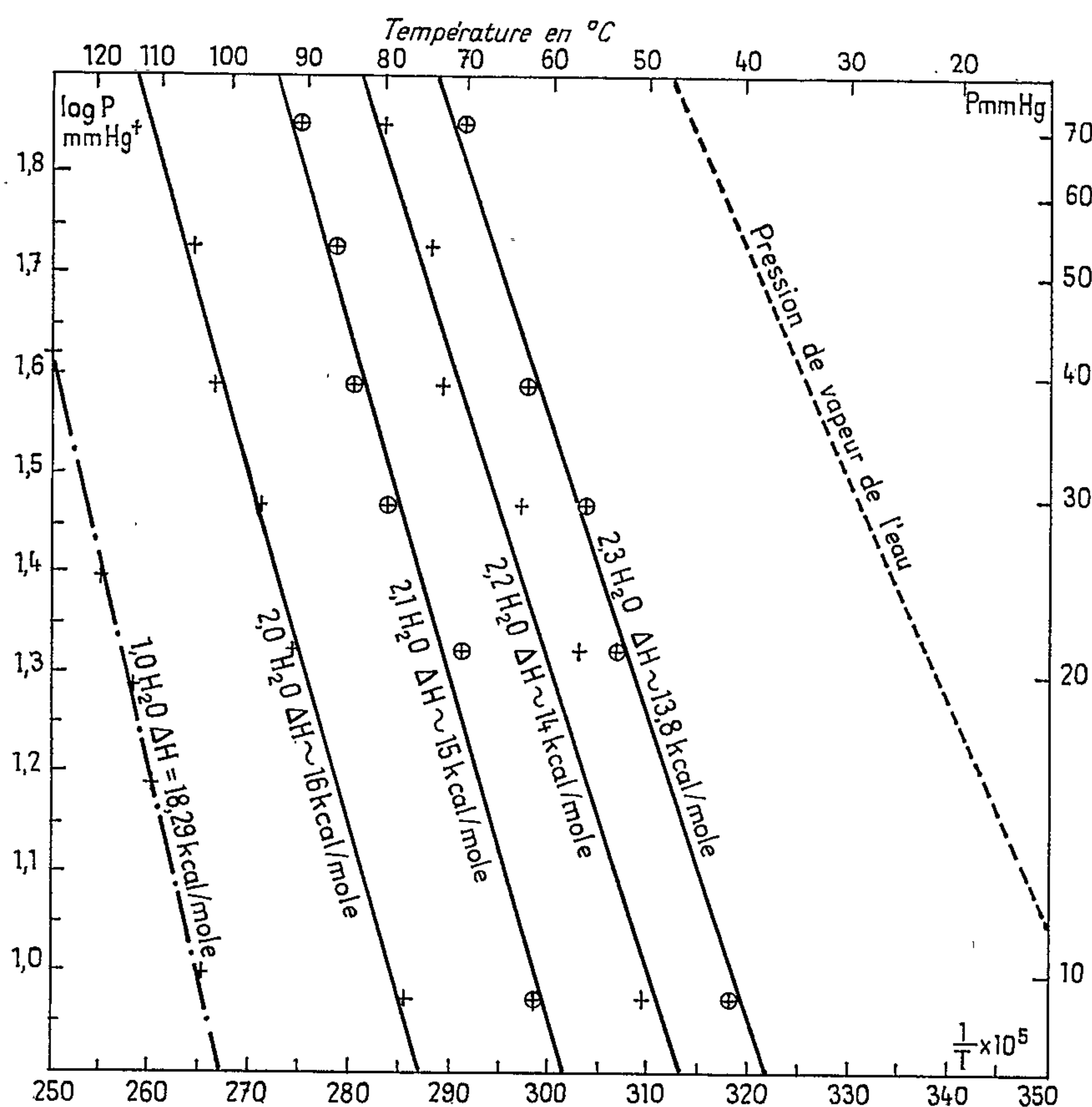


Fig. 2.

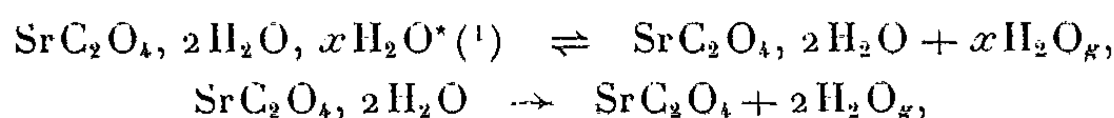
——— Transformées $\log p_{\text{mmHg}} = f(1/T)$ des isostères relatives au départ de l'eau non stœchiométrique.

—·—·— Transformée $\log p_{\text{mmHg}} = f(1/T)$ de la courbe d'équilibre relative à $SrC_2O_4 + H_2O_g \rightleftharpoons SrC_2O_4, H_2O$.

au monohydrate. Ceci est d'ailleurs en accord avec le fait que la courbe pression-température correspondant à l'équilibre [2] et admettant pour équation $\log p_{\text{atm}} = 8,72 - (4\,000/T)$ est très voisine de l'isostère $2\,H_2O$ obtenue au cours de la thermolyse du dihydrate. Enfin le passage sans intermédiaire de la phase dihydratée à la phase anhydre est confirmé par l'étude diffractométrique effectuée en cellule chauffante. Les balayages, par le compteur Geiger, animé d'un mouvement de va-et-vient, des divers

groupes de raies comprises entre 5 et 35°0 ont tous montré, au cours de la montée de température, la présence simultanée des raies de l'anhydre et du dihydrate, sans que jamais aucune raie de SrC_2O_4, H_2O ne soit observée. En opérant à des vitesses de montées de température > 50°C/h il arrive qu'une amorphisation se produise.

Nous proposons donc finalement le schéma de déshydratation suivant :



$$SrC_2O_4, 2H_2O, xH_2O^* (^1) \rightleftharpoons SrC_2O_4, 2H_2O + xH_2O_g,$$
$$SrC_2O_4, 2H_2O \rightarrow SrC_2O_4 + 2H_2O_g,$$

la phase anhydre pouvant se réhydrater en donnant l'équilibre (2).

Bien que les deux molécules d'eau de structure du dihydrate quittent le cristal sans qu'apparaisse de phase intermédiaire, il semble que 0,5 H_2O par mole, soit 4 H_2O par maille-période (qui contient 8 molécules élémentaires) se particularisent quant à la position ou au mode de liaison. En effet, tant que ces 4 H_2O n'ont pas quitté la maille-période la réaction demeure réversible, le cristal semble garder sa configuration et la vitesse de déshydratation est fonction de la pression de vapeur d'eau. Ces caractères ne sont plus observés pour une déshydratation plus poussée. Toutefois il ne semble pas que ces 4 H_2O soient de nature zéolitique car nous n'avons pu, dans ce cas, mettre en évidence la divariance du système.

Cette étude montre que, dans le cas d'une déshydratation, la présence, sur un thermogramme, d'un palier ou d'un pseudo-palier n'est pas toujours la preuve de l'existence d'une phase nouvelle mais que cet accident peut être d'ordre cinétique ce qui semble ici le cas puisque nos observations radiocristallographiques sont en bon accord avec l'interprétation des thermogrammes et des courbes d'ATD que nous avons obtenues.

(*) Séance du 31 mai 1965.
(1) L'astérisque signale la présence d'eau non stœchiométrique dans le cristal.
(2) R. Hocart, N. Gérard et G. Watelle-Marion, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3709.
(3) N. A. Klasens, W. G. Perdok et Terpstra, *Z. Krist.*, A, 96, 1937, p. 227.
(4) L. Walter-Lévy et J. Laniepce, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3617.

(*Laboratoire de Chimie M. P. C.,*
Faculté des Sciences, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Structure cristalline du chlorure mercurique bis-méthanol.* Note (*) de Mmes **Françoise Madaule-Aubry** et **Hélène Gillier-Pandraud**, présentée par M. Paul Pascal.

Un composé d'addition se forme entre le chlorure mercurique et le méthanol. La séparation de ce composé de la solution mère et ainsi son analyse s'avèrent difficiles. La structure et la formule ont été déterminées par voie cristallographique; ceci a permis de préciser les distances interatomiques dans ce composé.

Partie expérimentale :

Les cristaux se présentent sous la forme de plaquettes allongées, incolores, très fragiles et efflorescentes.

Pour les enregistrements de diagrammes de diffraction des rayons X, ils ont été placés dans des tubes capillaires en verre de Lindeman, préalablement remplis d'huile de vaseline. L'exposition aux rayons X provoque une lente décomposition des cristaux en chlorure mercurique et méthanol. Le rayonnement utilisé a été celui de la raie K_α du cuivre ($\lambda = 1,5418$ Å).

Les intensités des taches de diffraction ont été mesurées au microdensitomètre Huet.

Données cristallographiques. — Le réseau cristallin est triclinique : les paramètres de la maille sont les suivants :

$$a = 3,94 \pm 0,01 \text{ Å}, \quad b = 6,87 \pm 0,07 \text{ Å}, \quad c = 11,52 \pm 0,11 \text{ Å},$$
$$\alpha = 141°8 \pm 0,3°, \quad \beta = \gamma = 92 \pm 1°.$$

La maille ci-dessus n'est pas une maille réduite au sens de Delaunay [1]. L'application des règles de réduction montre que le réseau ne possède pas de symétries supérieures à celles du système triclinique.

Formule. — Si la formule du composé s'écrit $HgCl_2$, $p\,CH_3OH$ et que le réseau contient n molécules par maille, les valeurs possibles de la densité théorique sont données par le tableau suivant :

Tableau I.

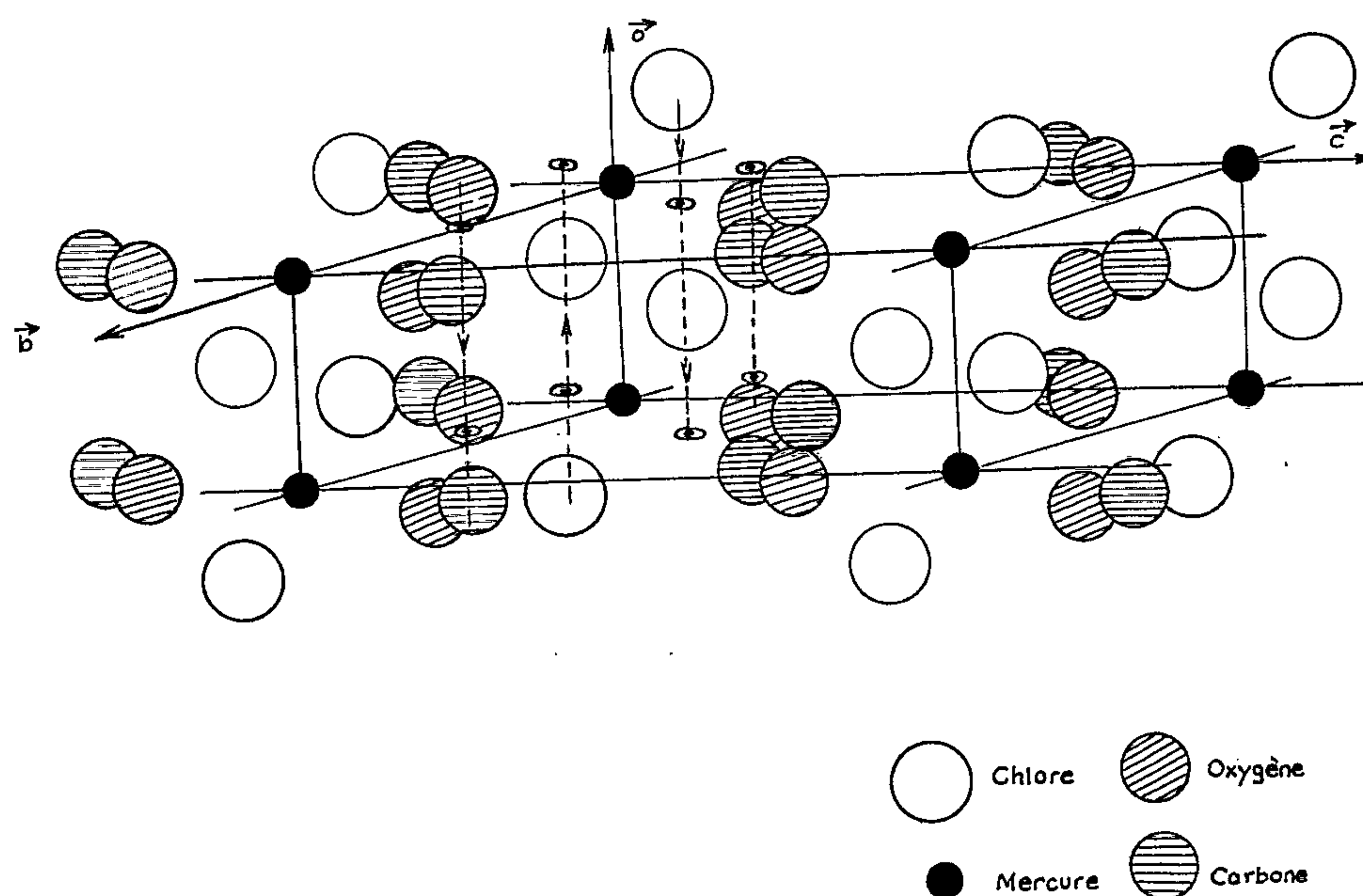
n	1	1	1	2	2	2
p	1	2	3	1	2	3
d	2,62	2,90	3,18	5,24	5,80	6,36

Les mesures de la densité expérimentale n'ont pu être effectuées par flottaison, les liquides organiques denses détruisant les cristaux. Une méthode picnométrique donne la valeur $d = 2,7 \pm 0,3$ qui ne permet pas de conclure. Nous avons pu préciser des bornes supérieure et inférieure à la valeur expérimentale de la densité en observant le comportement de gros échantillons dans des liquides de densité connue, avant leur décomposition; on trouve alors $2,7 < d < 2,9$.

La valeur théorique compatible avec la valeur expérimentale correspond à $n = 1$, $p = 2$. La formule du composé est donc $HgCl_2$, $2CH_3OH$ (chlorure mercurique bis-méthanol).

Structure. — Elle a été déterminée à partir des valeurs des intensités corrigées de l'absorption ($\mu = 461,5\ cm^{-1}$), en assimilant les cristaux à des cylindres de rayon R = 0,2 mm.

La méthode de l'atome lourd s'applique bien ici et la fonction de Patterson a été utilisée pour déterminer la structure. Elle a permis de prouver que le groupe spatial est $P\bar{1}$ (existence d'un centre de symétrie).



Aspect général de la structure.

Les coordonnées atomiques ont été affinées par une méthode des moindres carrés, suivant le programme [2]. Le coefficient de reliabilité atteint, au terme de l'affinement, la valeur de 0,129.

Les coordonnées atomiques, exprimées en fractions de bord de maille, et les coefficients d'agitation thermique, en angströms carrés, des atomes supposés isotropes, sont donnés par le tableau II :

TABLEAU II.

	x.	*y*.	*z*.	B.
Hg	0,000	0,000	0,000	4,21
Cl	0,415	0,409	0,234	6,50
O	0,139	0,220	−0,123	15,1
C	0,063	−0,014	−0,332	10,0

Les principales distances interatomiques et les angles de liaisons, calculés après l'affinement au moyen du programme [3] sont donnés dans le tableau III, et l'aspect général de la structure dans la figure 1.

TABLEAU III.

Hg—Cl_1	2,31 ± 0,03 Å	$\widehat{Cl_1HgO}$	80 ± 1°
Hg—O	2,82 ± 0,05	$\widehat{HgOC}$	117 ± 3
Hg—Cl_2	3,07 ± 0,03	$\widehat{Cl_1HgCl_2}$	86 ± 1
Cl_1—Cl_2	3,74 ± 0,05	$\widehat{ClHg_1Hg_2}$	129 ± 1
C—O	1,52 ± 0,07		
Cl—O	3,32 ± 0,06		

Discussion de la structure. — Il ressort du tableau III que le mercure est entouré d'un octaèdre déformé comportant deux atomes de chlore à 2,31 Å, deux atomes d'oxygène à 2,82 Å, et deux autres atomes de chlore à 3,07 Å. Il apparaît donc une structure moléculaire, comme dans le cas du chlorure mercurique pur [(4), (5)]. On retrouve dans ce composé des chaînes de molécules $HgCl_2$, parallèles à l'axe $\vec{a}$ analogues à celles qui constituent le motif de la structure du chlorure mercurique pur.

Ces chaînes sont séparées par des molécules de méthanol, comme le montre la figure 1.

La structure du chlorure mercurique bis-méthanol est analogue à celle d'un certain nombre de composés d'addition du chlorure mercurique (7) : $HgCl_2$, $C_4H_8O_2$; $HgCl_2$, $C_9H_8O_2$; $HgCl_2$, $C_6H_8O_2$ et $HgCl_2$, $2C_5H_5N$, pour lesquels on retrouve ce motif en chaînes de molécules $HgCl_2$ séparées par des molécules organiques, le mercure étant au centre d'un octaèdre déformé.

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) B. DELAUNAY, *Z. Kristall.*, 84, 1933, p. 132.
(2) W. R. BUSING et H. A. LEVY, OR XLS 59-437.
(3) W. R. BUSING et H. A. LÉVY, OR XFE 59-123.
(4) H. BRAEKKEN et W. SCHOLTEN, *Z. Kristall.*, 89, 1934, p. 448.
(5) D. GRDENIC, *Arhiv Khem.*, 22, 1950, p. 14.
(6) C. I. BRANDÉN, *Arkiv. Kem.*, 22, 1964, p. 501.

(*Laboratoire de Recherche de Chimie systématique, École Normale Supérieure, Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un arséniure double de fer et de chrome.* Note (*) de MM. **Laslo Hollan** et **Pierre Lecocq**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'existence d'un arséniure double de fer et de chrome FeCrAs a été mise en évidence. La structure et les paramètres sont déterminés.

Les deux arséniures Fe_2As et Cr_2As cristallisent dans le même système quadratique C_{38} avec des paramètres voisins ([1]). Le composé Cr_2As est signalé comme étant antiferromagnétique, avec un point de Néel θ_N à 393°K ([2]); Fe_2As est classé parmi les phases paramagnétiques ([3]). Nous avons voulu examiner s'il y avait un passage continu entre les deux phases et si oui, comment se faisait le passage d'une structure antiferromagnétique à une structure paramagnétique.

Des mélanges de poudre de fer de pureté 99,99, de chrome préparé par la méthode de l'amalgame ([4]) et d'arsenic de pureté 99,995 sont chauffés en ampoule de silice scellée sous vide à des températures allant de 700 à 900°C, pendant 3 ou 4 jours et refroidis lentement. Les produits obtenus sont examinés aux rayons X (chambre Seeman-Bohlin et ensemble goniométrique pour la mesure des intensités).

Les phases Cr_2As et Fe_2As n'admettent aucun écart de composition stœchiométrique. Elles sont caractérisées par les paramètres :

$$Cr_2As : \quad a_1 = 3{,}595 \pm 0{,}003 \text{ Å}, \qquad c_1 = 6{,}344 \pm 0{,}003 \text{ Å};$$
$$Fe_2As : \quad a_2 = 3{,}627 \pm 0{,}003 \text{ Å}, \qquad c_2 = 5{,}981 \pm 0{,}003 \text{ Å}.$$

Nous avons chauffé dans les mêmes conditions que précédemment des mélanges de $2x$ at. Cr, de $(2 - 2x)$ at. Fe et d'un atome As en faisant varier x de 0 à 1. Tant que x reste inférieur à 0,19, la structure C_{38} de Fe_2As existe seule. Les paramètres a_2 et c_2 caractéristiques se modifient progressivement et atteignent pour la phase limite $Fe_{0,62}Cr_{0,38}As$:

$$a'_2 = 3{,}632 \pm 0{,}004 \text{ Å}, \qquad c'_2 = 6{,}035 \pm 0{,}004 \text{ Å}.$$

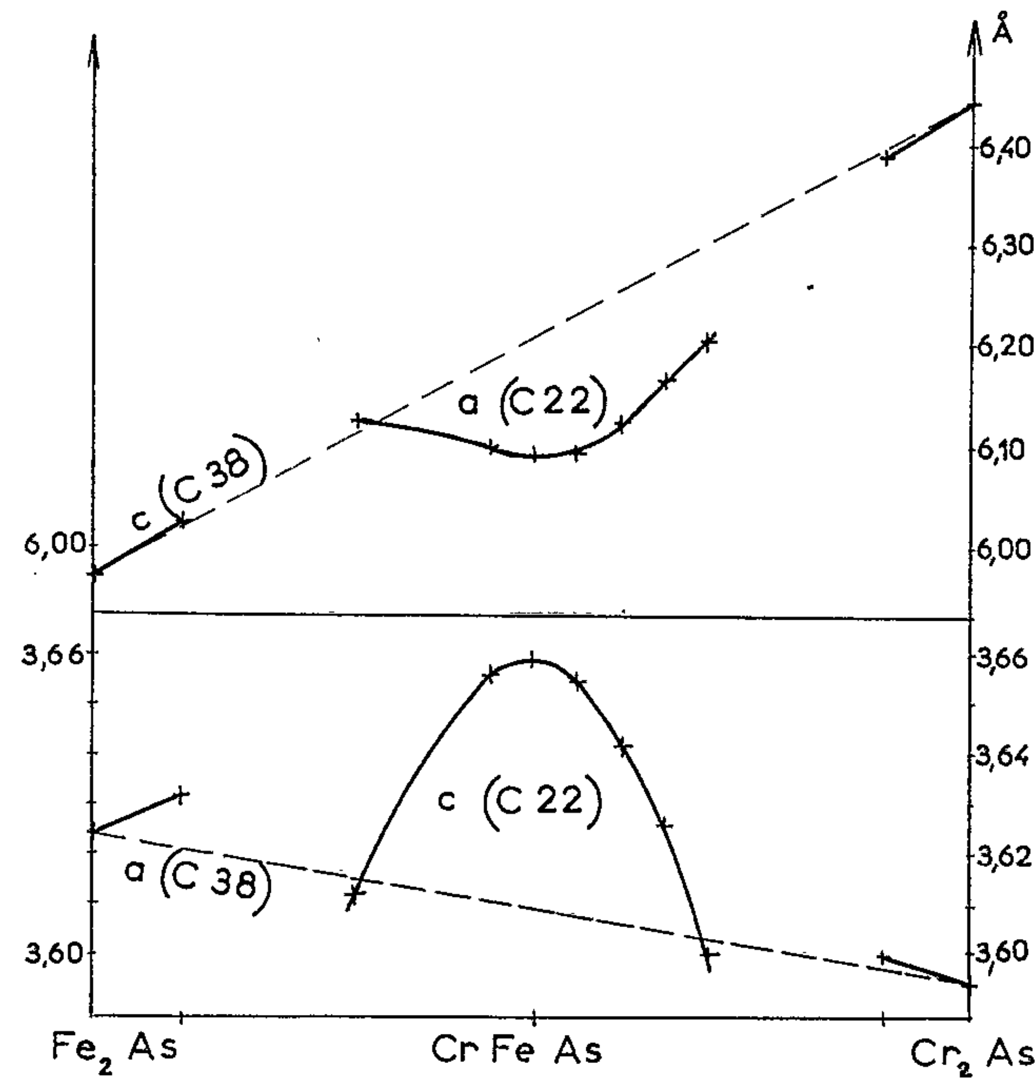
Pour des valeurs de x comprises entre 0,19 et 0,29, se superposent au système de raies précédent, les raies d'une phase nouvelle; ces raies nouvelles apparaissent seules entre $x = 0{,}29$ et $x = 0{,}72$. De $x = 0{,}72$ à $x = 0{,}87$, existe un système diphasé comprenant cette nouvelle phase et une phase type Cr_2As dont les paramètres sont devenus :

$$a'_1 = 3{,}606 \pm 0{,}004 \text{ Å}, \qquad c'_1 = 6{,}302 \pm 0{,}004 \text{ Å}$$

et qui correspondent à $Cr_{1,74}Fe_{0,26}As$.

Enfin, pour x compris entre 0,87 et 1, existe seule une phase du type Cr_2As dont les paramètres varient avec la composition (*figure*).

Ainsi, il n'y a pas continuité entre les phases Fe_2As et Cr_2As. Une phase nouvelle qui tolère de larges écarts de composition a été mise en évidence.



Son diagramme est indexable dans le système hexagonal (tableau I) type C_{22}. Les paramètres a et c présentent (*fig.* 1) le premier un minimum, le second un maximum pour $x = 0,5$, c'est-à-dire pour la phase FeCrAs.

TABLEAU I.

$h, k, l.$	$\left(\frac{1}{d^2}\right)_{mes}$.	$\left(\frac{1}{d_2}\right)_{calc}$.	I_{mes}.	I_{calc}.
0 0 1	0,0754	0,0755	6	4,7
1 1 0	0,1080	0,1882	23	17,1
1 0 1	0,1115	0,1116	13	10,8
1 1 1	0,1837	0,1837	67	69
2 0 1	0,2200	0,2198	100	100
2 1 0	0,2523	0,2525	28	34,4
0 0 2	0,3019	0,3020	45	32,6
3 0 0	0,3243	0,3246	22	13,1
2 1 1	0,3280	0,3280	46	43,5
1 1 2	0,4109	0,4102	–	–
2 2 0	0,4328	0,4328	–	–
3 1 0	0,4691	0,4689	–	–
3 1 1	0,5443	0,5444	–	–
2 1 2	0,5544	0,5544	–	–

Nous considérerons en conséquence qu'il s'agit d'un arséniure double FeCrAs caractérisé par les paramètres

$$a = 6{,}085 \pm 0{,}00\ \text{Å}, \qquad c = 3{,}649 + 0{,}004\ \text{Å}$$

qui admet des écarts de composition stœchiométrique.

TABLEAU II.

3A_I x_I 0 0	3A_II x_II 0 1/2
0 x_I 0	0 x_II 1/2
x_I x_I 0	x_II x_II 1/2
$2\text{B}_\text{I} \pm \left(\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ 0\right)$	1B_II 0 0 1/2

Les positions équivalentes du type C_{22} sont portées au tableau II. Nous avons déterminé les paramètres x_I et x_II en comparant pour les intensités de raies, les valeurs expérimentales et les valeurs calculées dans les différentes hypothèses. Le meilleur accord (tableau I) existe pour

$$x_\text{I} = 0{,}250. \qquad x_\text{II} = 0{,}595.$$

Les propriétés magnétiques de FeCrAs sont actuellement en cours d'études.

(*) Séance du 14 juin 1965.

(1) R. D. Heiding et L. D. Calvert, *Canad. J. Chem.*, 35, 1957, p. 419.
(2) M. Yuzuri, *J. Phys. Soc. Japan*, 15, n° 11, 1960, p. 2007.
(3) H. Sawamura et T. Mori, *Mem. Fac. Engin. Kyoto*, 16, 1954, p. 182.
(4) L. Hollan, P. Lecocq et A. Michel, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3309.
(5) S. Rundquist et F. Jellinek, *Acta Chem. Scand.*, 13, 1959, p. 425.

(*Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté d'Orsay, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Synthèses directes à partir de* SO_3 *pur liquide et de dérivés azotes tri et pentavalents.* Note (*) de MM. **Bernard Vandorpe** et **Joseph Heubel**, transmise par M. Georges Champetier.

A partir de SO_3 pur liquide les auteurs ont réalisé des réactions de synthèse directe avec N_2O_5, NO_2Cl, $NOCl$ qui ont conduit à $N_2O_5\,4SO_3$, $3SO_3$, $2SO_3$—$NO_2Cl\,2SO_3$—$NOCl\,2SO_3$ et $NOCl\,SO_3$, ce dernier obtenu pour la première fois à l'état pur. Dans tous les cas on passe par une démixion, puis une phase liquide unique visqueuse pour arriver au produit cristallisé.

Les polysulfates de nitryle sont obtenus habituellement à basse température à partir de SO_3 et N_2O_5 en solution dans divers solvants : nitrométhane ([1]), $POCl_3$ ([2]), CCl_4 ([3]), SO_2 liquide ([4]). A notre connaissance la synthèse en l'absence de solvant n'a jamais été tentée ou alors dans des conditions telles que la formation des polysulfates était impossible ([5]). On peut penser que les auteurs ont fait appel aux solvants en raison de la difficulté d'obtenir SO_3 liquide stable et aussi en raison de l'exothermicité de la réaction.

Le fait de disposer d'une méthode de préparation sûre et d'un appareillage éprouvé nous a incités à tenter cette synthèse puis à la généraliser à d'autres dérivés azotés.

SO_3 est obtenu suivant une méthode indiquée par J. Bernard ([6]) : Réaction de l'oléum sur P_2O_5, distillation du produit brut et passage sur P_2O_5 avec formation de $P_4O_{10}SO_3$. La dissociation thermique de ce dernier donne SO_3 pur dont la fraction de tête sert à laver le réacteur. Cette fraction est éliminée dans une ampoule que l'on détache. Le réacteur porte une entrée latérale rodée, raccordée d'une part à l'appareil de production de N_2O_5, d'autre part à une arrivée d'azote sec. Le réacteur reste en place sous courant d'azote sec et constamment protégé par des colonnes à P_2O_5 jusqu'à la fin des manipulations. Un système de by-pass permet de purger l'appareil et d'éliminer les fractions de tête de N_2O_5. Celui-ci est produit suivant une technique décrite antérieurement ([7]) améliorée de façon à porter le rendement horaire à une vingtaine de grammes de produit pur.

Dans le réacteur contenant SO_3, on fait dégager à température ordinaire N_2O_5 vapeur entraîné par de l'azote sec. On observe une légère élévation de température que l'on peut compenser, sans que cela soit indispensable, en immergeant le réacteur dans l'eau froide. Le liquide se trouble, puis il y a démixion.

La couche inférieure garde une composition constante entre — 30 et + 20° qui correspond approximativement à la formule $N_2O_5\,7SO_3$. Après disparition de la couche supérieure la viscosité du liquide augmente fortement, puis des particules solides se forment envahissant progressivement le réacteur. Lorsque le gaz ne passe plus que difficilement, on

introduit de l'azote pur et élève la température à 60° pendant environ 48 h, pour éliminer l'excès de SO_3.

Le solide obtenu correspond tantôt à la formule $N_2O_5\,4SO_3$, tantôt à $N_2O_5\,3SO_3$. Ceci s'explique par la grande viscosité du liquide avant cristallisation, viscosité qui favorise la surfusion de $N_2O_5\,4SO_3$ donc le passage du gaz et l'enrichissement en N_2O_5. De fait, on obtient plus souvent $N_2O_5\,3SO_3$ que $N_2O_5\,4SO_3$. Pour obtenir ce dernier à coup sûr, il faut attendre la cristallisation spontanée par sous-refroidissement ou ensemencer, ce qui nécessite une technique spéciale pour éviter toute trace d'eau.

La méthode ainsi décrite se limite à la préparation des tri- et tétrasulfates, mais ne nous a jamais permis d'atteindre directement $N_2O_5\,2SO_3$.

$N_2O_5\,4SO_3$ broyé et soumis à température ambiante à l'action de N_2O_5 gaz fixe ce dernier et se transforme progressivement en $N_2O_5\,3SO_3$. $N_2O_5\,3SO_3$ soumis au même traitement ne subit pas d'augmentation de poids sensible.

Par contre en broyant $N_2O_5\,3SO_3$ ou $N_2O_5\,4SO_3$ avec N_2O_5 solide à la boîte à gants ou sur fritte sous courant d'azote sec, on arrive à enrichir le produit initial en N_2O_5, aboutissant à la formule limite finale $N_2O_5\,2,\ 2SO_3$. Ce mélange de deux polysulfates est stable jusque vers 125°. Il n'est pas étonnant qu'on parvienne à une formule limite sans pouvoir atteindre $N_2O_5\,2SO_3$, puisqu'il s'agit d'une réaction solide-solide sans dégagement gazeux. Il est possible par contre d'obtenir à l'état pur $N_2O_5\,2SO_3$ en faisant réagir N_2O_5 sur $NO_2Cl\,2SO_3$ ou $NOCl\,SO_3$ dont la synthèse directe est mentionnée ci-dessous. Les réactions semblent se dérouler suivant :



$$NO_2Cl\,2SO_3 + N_2O_5 \rightarrow N_2O_5\,2SO_3 + NO_2Cl$$

et



$$2\,NOCl\,SO_3 + 3N_2O_5 \rightarrow 2\,NO_2Cl + 2\,N_2O_4 + N_2O_5\,2SO_3.$$

Avec NO_2Cl refroidi, entraîné par un gaz inerte, la réaction sur SO_3, se fait avec une légère élévation de température et est analogue à celle de N_2O_5 : formation d'un trouble, puis d'une démixion, la couche inférieure correspondant approximativement à la formule $NO_2Cl.5SO_3$, augmentation de viscosité et cristallisation d'un solide qui répond, après élimination de l'excès de SO_3 à 60° à la formule $NO_2Cl\,2SO_3$. Rapport $S/N = 2{,}01$; $N/Cl = 1{,}01$ contre respectivement $S/N = 2{,}16$ et $N/Cl = 1{,}075$ lors de la réaction violente de SO_3 sur NO_2Cl maintenu à — 80° [8].

Le même type de réaction se retrouve avec NOCl entraîné par gaz inerte : trouble, démixion, couche inférieure correspondant à $NOCl\,5SO_3$, formation de solide et obtention de $NOClSO_3$ après avoir chauffé le réacteur à 70°. Ce composé est particulièrement intéressant, puisque le seul parmi les dérivés décrits à correspondre à $S/N = 1$. Bien que formulé $2SO_3$, NO_2Cl il semble avoir été obtenu très impur par Weber [9]

en 1864. Il n'a plus été signalé depuis, sauf par Seel ([10]) qui met en doute son existence.

En faisant réagir SO_3 en excès sur NOCl refroidi à — 50° on peut obtenir $NOCl\,2SO_3$ signalé par Seel ([10]) et préparé par Weinreich en solution dans SO_2 liquide [([4]), ([11])].

Des essais en cours avec SO_3 et N_2O_3 et NO montrent que toutes ces réactions de synthèse (gaz + SO_3 liq.) se déroulent selon le même schéma : passage par l'intermédiaire d'une démixion, suivie lorsque l'une des phases liquides disparaît, d'une augmentation de viscosité puis de la cristallisation d'un solide. La transformation quantitative du liquide en solide présente un certain degré de difficulté expérimentale.

Ces synthèses ont l'avantage de se passer de tout solvant d'avoir lieu à température ambiante et de se prêter facilement à la préparation de grandes quantités de produit.

(*) Séance du 14 juin 1965.

([1]) GODDARD et INGOLD, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 2559-2575.
([2]) GERDING et ERIKS, *Rec. Trav. Chim.*, 71, 1952, p. 773-778.
([3]) PICTET et KARL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (4), 3, 1908, p. 1114.
([4]) WEINREICH, *Bull. Soc. chim.* Fr., 1963, p. 2820.
([5]) PASCARD, *Mém. Serv. Chim. État* (Paris), 38, n° 4, 1953, p. 305-310.
([6]) BERNARD, *Thèse*, Paris, 1957.
([7]) J. HEUBEL, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3268.
([8]) BATEY et SISLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 3408-3410.
([9]) WEBER, *Pogg. Ann.*, 123, 1864, p. 333-346.
([10]) SEEL, *Angew. Chem.*, 68, 1956, p. 272-284 (273).

([11]) Nous espérons pouvoir préciser ultérieurement la constitution des divers composés signalés. Pour l'instant nous utilisons des formules dualistiques.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences,*
103, *rue B.-Delespaul, Lille, Nord.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Électrophorèse de sels d'uranyle.* Note (*) de MM. **Maurice Bachelet** et **Jean-Marie Carpentier**, présentée par M. Georges Champetier.

L'électrophorèse de sels d'uranyle, en solution dans les hydrates de sels fondus, a été réalisée sur du papier à fibre de verre. Le déplacement de l'uranium, contrairement à ce qui s'observe en solution aqueuse, s'effectue vers l'anode pour $CaCl_2$, 6 H_2O; $LiNO_3$, 3 H_2O et Na_2CrO_4, 10 H_2O fondus.

L'un d'entre nous avait examiné l'influence de l'anion d'un sel ou d'un acide choisi comme électrolyte sur le sens de migration par électrophorèse sur papier, de l'uranium ajouté sous forme d'un sel d'uranyle ([1]). Il s'agissait alors de solution, et l'effet de la concentration de l'électrolyte avait été ainsi examiné.

Les résultats obtenus par électrophorèse donnent des renseignements importants sur la stabilité d'un complexe. Nous avons cherché à étendre son domaine d'application en substituant les hydrates de sels fondus aux solutions d'électrolyte.

La technique que nous avons employée est très voisine de celle préconisée par M. Lederer ([2]); il nous a été cependant nécessaire de veiller à maintenir la température constante en employant un thermostat à air, et aussi d'éviter la déshydratation de l'électrolyte en disposant dans l'enceinte formée des récipients contenant des solutions d'acide sulfurique de même tension de vapeur que l'électrolyte.

Au début de nos essais nous avons utilisé du papier Arches n° 304 dont nous avons déterminé le facteur de correction permettant de calculer la mobilité sur papier à partir de la mobilité vraie ([3]).

Ensuite, nous avons expérimenté du papier à fibre de verre Whatman GF 81 qui est plus fragile, mais qui permet d'opérer à des températures beaucoup plus élevées.

Nous avons vérifié que dans nos conditions opératoires :

1° le déplacement était toujours du même sens quelle que soit la position de la goutte : au centre, ou proche d'un des compartiments anodique et cathodique;

2° le déplacement était proportionnel au champ électrique et à la durée de l'opération et qu'ainsi on pouvait comparer les mobilités sans être astreint à opérer toujours dans les mêmes conditions.

La goutte de solution de sel d'uranyle est déposée au milieu de la bande de papier (largeur : 2 à 3 cm; longueur : 40 à 46 cm), placée entre deux plaques de verre.

La position de l'uranium a été le plus souvent détectée par un réactif de l'ion uranyle : le ferrocyanure de potassium qui donne une coloration

brun rouge. Dans certains cas nous avons repéré la position par un compteur radioactif sensible aux rayons α.

Dans nos premiers essais l'uranium était ajouté sous forme de solution aqueuse de $UO_2(NO_3)_2$, ensuite à l'état de solution de sels d'uranyle dans l'électrolyte fondu, les deux réactifs ayant le même anion.

Nous avons observé que la mobilité qui était toujours dirigée vers l'anode augmentait avec la concentration et nous avons pensé que cette variation pouvait être due à une modification du pH, par suite de l'hydrolyse de l'ion uranyle qui dépend de sa concentration.

Cependant en portant au même pH l'électrolyte et le sel d'uranyle nous avons observé que la mobilité augmentait toujours avec la concentration.

Les conclusions que nous avons déduites d'autres essais sont les suivantes : avec $CaCl_2$, $6H_2O$ fondu il y a migration vers l'anode alors qu'en solution concentrée 5 M l'uranium se dirigeait vers la cathode ([1]).

Il y a aussi migration anionique en présence de Na_2CrO_4, 10 H_2O, il en est de même dans le $LiNO_3$, 3 H_2O; pour ce dernier sel le déplacement est très faible.

L'électrophorèse en hydrates de sels fondus donne des renseignements utiles sur les complexes minéraux instables dans les conditions usuelles, car elle permet d'augmenter la concentration du sel complexant; dans ces électrolytes, l'eau conserve cependant ses propriétés hydrolisantes.

(*) Séance du 14 juin 1965.

([1]) M. Bachelet, Mlle R. Claude et M. Lederer, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 419.
([2]) M. Lederer, *Introduction to paper electrophoresis*, chap. 4, p. 41.
([3]) Audubert et de Mende, *Les principes de l'électrophorèse*, chap. 6, p. 112.

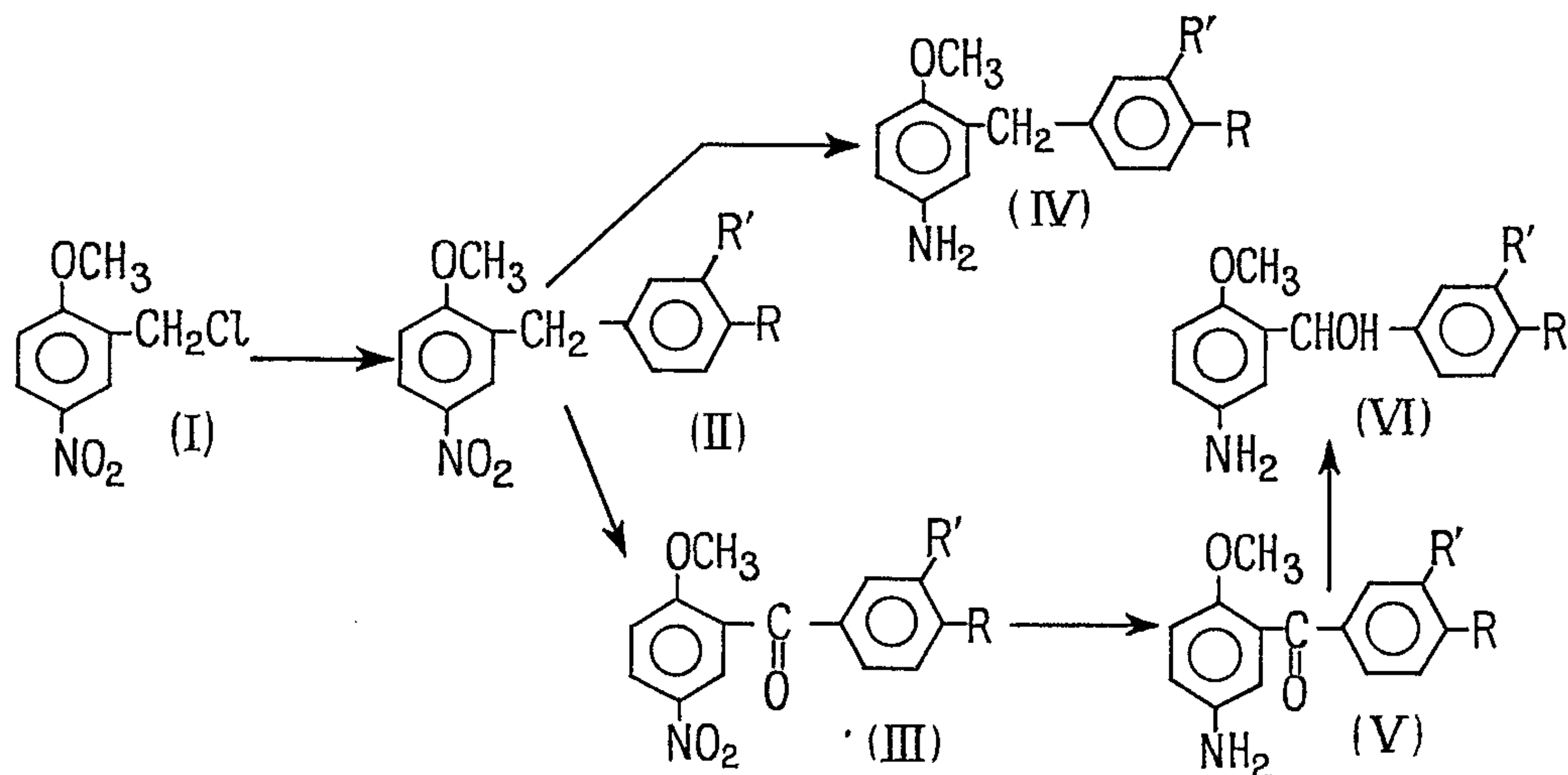
(*Laboratoire de Chimie, Faculté des Sciences, Mont-Saint-Aignan, près Rouen, Seine-Maritime.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et étude de quelques dérivés du méthoxy-2 nitro-5 diphénylméthane.* Note (*) de M. **Hubert Coudane**, présentée par M. Marcel Delépine.

Ces composés obtenus par la réaction de Friedel et Crafts à partir du chlorométhyl-2 nitro-4 anisole ont été oxydés en méthoxy-2 nitro-5 benzophénone. On étude ensuite la réduction sur nickel de Raney de ces différents composés.

Le chlorométhyl-2 nitro-4 anisole (I) que nous obtenons avec un rendement de 90 % par chlorométhylation du paranitroanisole ([1]) possédant un halogène très mobile se prête assez facilement à la réaction de Friedel et Crafts. Avec le benzène et ses dérivés on peut ainsi édifier des composés dérivant du méthoxy-2 nitro-5 diphénylméthane (II) qu'il est difficile d'obtenir par d'autres voies et qui n'avaient pas encore été signalées.

La présente Note se rapporte aux produits obtenus avec le benzène et quelques dérivés phénoliques (anisole, vératrole, orthochlorophénol), produits sur lesquels nous avons effectué des réactions d'oxydation et de réduction.



1. Dérivés du diphénylméthane (II). — La nature du catalyseur à utiliser pour obtenir ces composés dépend de la réactivité du noyau antagoniste. Avec un carbure benzénique, le chlorure d'aluminium convient très bien et avec le benzène en particulier, la réaction s'effectue de la façon habituelle, en présence d'un excès de carbure intervenant comme solvant. Avec les éthers-oxydes phénoliques (anisole, vératrole) et avec l'orthochlorophénol, il est nécessaire, pour éviter la formation de polymères de condensation, de remplacer le chlorure d'aluminium par le chlorure de zinc en diluant au besoin dans un solvant tel que le chloroforme suivant la technique de Buu-Hoï ([2]).

Méthoxy-2 nitro-5 diphénylméthane : $C_{14}H_{13}O_3N$ (formule I *a*; R=R′= H). — Dans le mélange $AlCl_3$: 5 g, benzène 100 ml, on ajoute peu à peu, en agitant, 10 g de chlorométhyl-2 nitro-4 anisole en solution benzénique. Après l'addition on chauffe à douce ébullition pendant 15 mn. Après hydrolyse et traitement habituel de la phase benzénique, le produit est recristallisé dans l'alcool. Paillettes blanches nacrées. F 128° (Rdt 80 %).

Analyse : $C_{14}H_{13}O_3N$, calculé %, C 69,20; H 5,35; N 5,77; trouvé %, C 68,81; H 5,51; N 5,80.

Diméthoxy-2.4′ nitro-5 diphénylméthane : $C_{15}H_{15}O_4N$ (II *b*; R = OCH_3, R′ = H). — Est obtenu avec l'anisole, en remplaçant $AlCl_3$ par $ZnCl_2$. Après extraction on obtient une masse visqueuse qui renferme un mélange des deux isomères *o*- et *p*-méthoxylés sur le deuxième noyau. En reprenant par le méthanol seul le second cristallise. Aiguilles feutrées blanches. F 90° (Rdt 55 %).

Analyse : $C_{15}H_{15}O_4N$, calculé %, C 65,90; H 5,49; N 5,13; trouvé %, C 66,37; H 5,71; N 5,29.

Triméthoxy-2.3′.4′ nitro-5 diphénylméthane : $C_{16}H_{17}O_5N$ (II *c*; R = R′ = OCH_3). — Obtenu par action de (I) sur le vératrole dans $CHCl_3$, en présence de $ZnCl_2$. Cristaux jaunes (alcool). F 194° (Rdt 45 %).

Analyse : $C_{16}H_{17}O_5N$, calculé %, C 63,35; H 5,61; N 4,62; trouvé %, C 63,03; H 5,74; N 5,26.

Méthoxy-2 nitro-5 hydroxy-4′ chloro-3′ diphénylméthane : $C_{14}H_{12}O_4NCl$ (II *d*; R = OH, R′ = Cl). — Dans 70 ml de $CHCl_3$, on dissout 10 ml d'orthochlorophénol et 5 g de (I). On ajoute par petites portions 4 g de $ZnCl_2$ puis on maintient sous reflux pendant 4 h 30 mn. Cristaux jaunes (odeur forte). F 145° (Rdt 60 %).

Dérivé acétylé : F 96-98°.

Analyse : $C_{14}H_{12}NO_4Cl$, calculé %, C 57,30; H 4,09; N 4,77; trouvé %, C 56,81; H 4,37; N 4,94.

2. Méthoxy-2 nitro-5 benzophénone et dérivés (III). — Ces composés s'obtiennent en oxydant, suivant la technique habituelle, les dérivés précédents, par le bichromate de sodium en solution acétique. Avec le méthoxy-2 nitro-5 hydroxy-4′ chloro-3′ diphénylméthane, la présence d'une fonction phénol libre complique le phénomène et il est impossible en opérant dans les conditions habituelles d'isoler un produit d'oxydation défini. Dans les autres cas, les rendements sont bons et les composés obtenus, bien caractérisés par leur spectre infrarouge, donnent des dinitrophénylhydrazones avec quelques difficultés; par contre, il n'a pas été possible d'obtenir les semicarbazones. Nous avons caractérisé les composés suivants :

Méthoxy-2 nitro-5 benzophénone : $C_{14}H_{11}O_4N$ (III *a*, R = R′ = H). — Fins cristaux jaune pâle (alcool). F 129° (Rdt 70 %).

Dinitro-2.4 phénylhydrazone : F 208°.

Analyse : $C_{14}H_{11}O_{4}N$, calculé %, C 65,42; H 4,31; N 5,45; trouvé %, C 65,34; H 4,49; N 5,76.

Diméthoxy-2.4′ *nitro*-5 *benzophénone :* $C_{15}H_{13}O_{5}N$ (III *b*; R = OCH_3, R′ = H). — Cristaux fins légèrement jaunes (alcool). F 129-130° (Rdt 70 %).

Dinitro-2.4 phénylhydrazone : F 258°.

Analyse : $C_{15}H_{13}O_{5}N$, calculé %, C 62,77; H 4,57; N 4,88; trouvé %, C 62,38; H 5,12; N 4,72.

Triméthoxy - 2.3.′4′ *nitro* - 5 *benzophénone :* $C_{16}H_{15}O_{6}N$ (III *c*; R = R′ = OCH_3). — Cristaux légèrement jaunes (alcool). F 160°.

Analyse : $C_{16}H_{15}O_{6}N$, calculé %, C 60,57; H 4,73; N 4,42; trouvé %, C 59,8; H 4,59; N 4,20.

3. *Réductions.* — La réduction des dérivés nitrés des alcoxydiphénylméthanes et alcoxybenzophénones précédents en amines ou aminoalcools correspondants (IV, V et VI) a été conduite sur nickel de Raney sous pression constante d'hydrogène (80 à 85 cm de mercure) et à température maintenue fixe (d'une façon générale au voisinage de 40°).

Si la masse de catalyseur utilisé est de l'ordre de grandeur de celle du composé à réduire, la réaction est rapide avec les cétones nitrées, plus lente avec les dérivés du diphénylméthane mais toujours d'ordre cinétique partiel nul par rapport au dérivé nitré. Dans le cas des nitrobenzophénones, il y a d'abord réduction du groupement $—NO_2$ et ensuite réduction en alcool du carbonyle. Cette deuxième étape étant beaucoup plus lente, on peut arrêter la réduction au stade cétone aminée. Si la proportion relative de catalyseur est petite, la concentration en dérivé nitré intervient cinétiquement et l'ordre est différent de zéro.

Les amines obtenues sont en général peu stables et cristallisent difficilement. Leur spectre infrarouge est sans ambiguïté.

Produits obtenus :

Méthoxy-2 *amino*-5 *diphénylméthane :* (IV *a*, R = R′ = H), $C_{14}H_{16}ONCl$. — La réduction a lieu dans l'alcool en présence de nickel de Raney. L'amine obtenue par évaporation du solvant sous forme d'une huile brune est séparée à l'état de chlorhydrate. Cristaux blancs, légèrement rosés (alcool/éther). F 150° (déc.). Spectre infrarouge : $\nu(NH_3^+)$: 1490.

Analyse : $C_{14}H_{16}ONCl$, calculé %, C 67,30; H 6,42; N 5,62; trouvé %, C 67,61; H 6,61; N 5,58.

Diméthoxy-2.4′ *amino*-5 *diphénylméthane :* (IV *b*, R = OCH_3, R′ = H). — L'amine libre se présente sous forme d'une pâte marron, très soluble dans les solvants usuels et donnant une coloration mauve intense en milieu nitrique concentré. Chlorhydrate : cristaux feutrés blancs (alcool/éther). F 173° (déc.).

Analyse (du chlorhydrate) : $C_{15}H_{18}O_{2}NCl$, calculé %, N 5,01; Cl 11,85; trouvé %, N 4,96; Cl 11,20.

Méthoxy-2 amino-5 benzophénone : (V *a*, R = R′ = H). — La réduction de la fonction cétone de la benzophénone (III *a*) se révélant plus difficile que celle de $-NO_2$, il est possible d'isoler la cétone aminée (V *a*), bien caractérisée par son spectre infrarouge [ν (CO) : 1650]. Chlorhydrate blanc jaunâtre (éthanol/éther). F 180° (déc.).

Analyse (du chlorhydrate) : $C_{14}H_{14}O_2NCl$, calculé %, C 63,70; H 5,32; N 5,32; trouvé %, C 62,85; H 5,92; N 5,03.

Diméthoxy-2.4′ amino-5 diphénylcarbinol (VI *b*, R = OCH_3, R′ = H). — La réduction de la fonction cétone paraît plus aisée et l'alcool secondaire s'estérifie bien. L'obtention d'un produit pur est toutefois difficile, et il reste dans le spectre infrarouge une très faible bande d'absorption due à CO : 1667 cm^{-1}. Chlorhydrate : cristaux blanc jaunâtre (alcool/éther). F 175-180° (déc.).

Analyse (du chlorhydrate) : $C_{15}H_{17}O_2NCl_2$, calculé %, C 57,20; H 5,42; N 4,46; trouvé %, C 56,92; H 5,92; N 5,01.

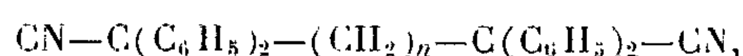
(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) R. Quelet et H. Coudane, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 894.
(2) N. P. Buu-Hoï et P. Demurseman, *J. Org. Chem.*, 19, 1955, p. 815-816.

(*Laboratoire de Chimie organique II, Faculté des Sciences, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des dinitriles α, α'-tétraphénylés.* Note (*) de M. **Jean Décombe**, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous avons décrit précédemment ([1]) quelques dinitriles du type



$$CN-C(C_6H_5)_2-(CH_2)_n-C(C_6H_5)_2-CN,$$

avec $n = 1, 2, 3, 4, 5$. Les faibles rendements obtenus à cette époque ont été notablement améliorés depuis en effectuant les condensations des dibromures $Br_2(CH_2)_n$ avec le diphénylacétonitrile sodé, non plus à chaud mais à froid, afin de réduire l'action déshydrohalogénante du dérivé sodé sur le dibromure. Les rendements obtenus dans ces conditions varient entre 25 et 75 % selon les termes, avec un maximum pour $n = 4$. L'étude de ces dinitriles s'en est trouvée facilitée.

Nous avions signalé que ces dinitriles, en raison d'un empêchement stérique important, résistaient à toutes les tentatives de condensations magnésiennes, d'hydrogénation et de saponification pratiquées dans les conditions courantes. Mais il n'en est plus de même si l'on effectue ces réactions à température plus élevée, en opérant respectivement dans l'oxyde d'isoamyle, l'alcool amylique et la potasse glycolique.

1. Action du bromure d'éthylmagnésium. — De tels dinitriles ne possédant plus d'atome d'hydrogène disponible en α des fonctions nitriles devaient en principe conduire aux dicétones correspondantes. On sait en effet que ces atomes d'hydrogène sont rendus responsables des réactions anormales des magnésiens sur les dinitriles par suite de phénomènes de polymérisation. Les études de Bruylants ([2]) et les nôtres ([3]) ont montré, par exemple, l'extrême complication de l'action du bromure d'éthylmagnésium sur le dinitrile glutarique. Le dinitrile α, α'-diphénylglutarique, bien que ne possédant plus qu'un seul atome d'hydrogène en α de chaque fonction nitrile, nous a donné des résultats en tout point comparables à ceux du dinitrile glutarique ([4]).

L'utilisation de dinitriles α, α'-tétraphénylés semblait devoir lever toutes les difficultés. Mais en fait les condensations magnésiennes n'ont permis de préparer avec des conditions de rendements et de pureté acceptables que les dicétones correspondantes aux dinitriles α, α'-tétraphénylsubérique ($n = 4$) et α, α'-tétraphénylazélaïque ($n = 5$). Les autres donnent lieu à des réactions complexes pour une tout autre raison que celle qu'on invoque dans le cas des nitriles non substitués en α. Il s'agit ici de l'influence mutuelle qu'exercent les groupes diphénylcyanométhyles dont on connaît la tendance à donner des radicaux libres. On observe en effet des phénomènes de coupures. C'est ainsi, par exemple, que le dinitrile tétraphénylsuccinique pour lequel $n = 0$, opposé à (C_2H_5MgBr) nous a donné du nitrile diphénylacétique et de l'éthyldiphénylacétonitrile. De même le dinitrile α, α'-tétraphénylglutarique pour lequel $n = 1$, nous a donné un mélange complexe dans lequel on a caractérisé le diphénylacétonitrile et la diphényl-1 butanone-2. En outre, ce dernier dinitrile présente la particularité de donner, bien que tétrasubstitué en α, une réaction de Zerewitinoff, alors

que le dinitrile α, α′-diphénylglutarique ne la donne plus. Le groupement méthylénique central est donc devenu acide, ce qui complique encore la réaction. Mais cette influence mutuelle va en s'atténuant au fur et à mesure que la chaîne s'allonge et pour une longueur suffisante, il devient possible de réaliser des condensations magnésiennes normales. On retrouve ainsi, mais pour des raisons qui ne sont certainement pas les mêmes, les résultats de Mme Brini (5) relatifs à l'action des magnésiens sur les dinitriles simples à longues chaînes.

Les condensations ont été conduites dans l'oxyde d'isoamyle en chauffant à reflux pendant 3 h, le magnésien du bromure d'éthyle avec le dinitrile dans la proportion de 5 moles de magnésien pour 1 mole de dinitrile. Une particularité de ces réactions, c'est que la dicétone cherchée se trouve après les traitements ordinaires dans la fraction aqueuse et non dans la fraction éthérée. Pour l'isoler, on concentre la fraction aqueuse sur une plaque chauffante pour éliminer le solvant organique qu'elle retient. Au cours de cette opération, le liquide se trouble progressivement et finit par donner lieu à une précipitation cristalline qu'on essore et fait recristalliser dans l'alcool à 95° ou dans un mélange d'alcool et de benzène.

Tétraphényl-4.9 *dodécanedione*-3.10 : $(CH_2)_4[C_2H_5-CO-C(C_6H_5)_2]_2$. — Cette dicétone a été obtenue à partir du dinitrile tétraphénylsubérique avec un rendement de 75 %. Elle fond à 185° et ne donne ni oxime, ni semicarbazone.

Analyse : $C_{36}H_{38}O_2$, calculé %, H 7,56; C 86,05; trouvé %, H 7,18; C 85,46.

Tétraphényl-4.11 *tridécanedione*-3.11 : $(CH_2)_5[C_2H_5-CO-C(C_6H_5)_2]_2$. — On obtient cette dicétone à partir du dinitrile tétraphénylazélaïque avec un rendement de 62 %. Elle fond à 116-117° en reprenant l'état solide pour refondre à 130-132°. Il s'agit vraisemblablement d'une transformation polymorphique. Comme la précédente, elle ne donne ni oxime, ni semicarbazone.

Analyse : $C_{37}H_{40}O_2$, calculé %, H 7,75; C 86,04; trouvé %, H 7,70; C 86,30.

2. Action du sodium et de l'alcool amylique. — En étudiant l'action du sodium et de l'alcool amylique, on pouvait craindre à la lumière des résultats précédents une élimination de diphénylacétonitrile, mais on pouvait espérer néanmoins obtenir de petites quantités de diamines correspondantes, qui ne sont pas connues. Nous avons eu la surprise de constater que la réaction prend un autre cours. Les deux groupes CN s'éliminent et l'on obtient des carbures avec de bons rendements.

Tétraphényl-1.6 *hexane* : $(CH_2)_4[CH(C_6H_5)_2]_2$. — Ce carbure fondant à 124° se forme avec un rendement de 87 %. Il a déjà été obtenu par d'autres voies beaucoup moins avantageuses [(6), (7)].

Tétraphényl-1.7 heptane : $(CH_2)_5[CH(C_6H_5)_2]_2$. — Ce carbure ne figurait pas encore dans les répertoires chimiques. Il fond à 59° et se forme avec un rendement de 70 %.

Analyse : $C_{31}H_{32}$, calculé %, H 7,93; C 92,07; trouvé %, H 7,87; C 91,97.

3. Action de la potasse glycolique. — Nous nous contenterons ici de signaler qu'en faisant agir pendant une durée de 50 à 90 h de la potasse glycolique préparée en dissolvant à chaud des pastilles de potasse dans du glycol « purissimus » sur les deux nitriles précédents, nous avons observé le même départ des groupes CN et retrouvé les mêmes carbures que ci-dessus, mais avec des rendements légèrement inférieurs.

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) J. Décombe, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1680 et 254, 1962, p. 4308.
(2) P. Bruylants, *Bull. Acad. roy. Belg.*, 1923, p. 37.
(3) J. Décombe, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 269.
(4) J. Décombe, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1512.
(5) Mme Brini, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 339.
(6) Vorländer, Rach et Leister, *Ber. d. Chem. Ges.*, 56, 1923, p. 1135.
(7) Cadiot et Willemart, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1951, p. 103.

(*Laboratoire de Chimie Appliquée de la Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcaloïdes stéroïdiques* [1] *des écorces de l'*Holarrhena floribunda *(G. Don) Dür. et Schinz. Structure de l'holaline.* Note (*) de MM. **Maurice-Marie Janot**, **Philippe Devissaguet**, **Qui Khuong-Huu** et **Robert Goutarel**, présentée par M. Marcel Delépine.

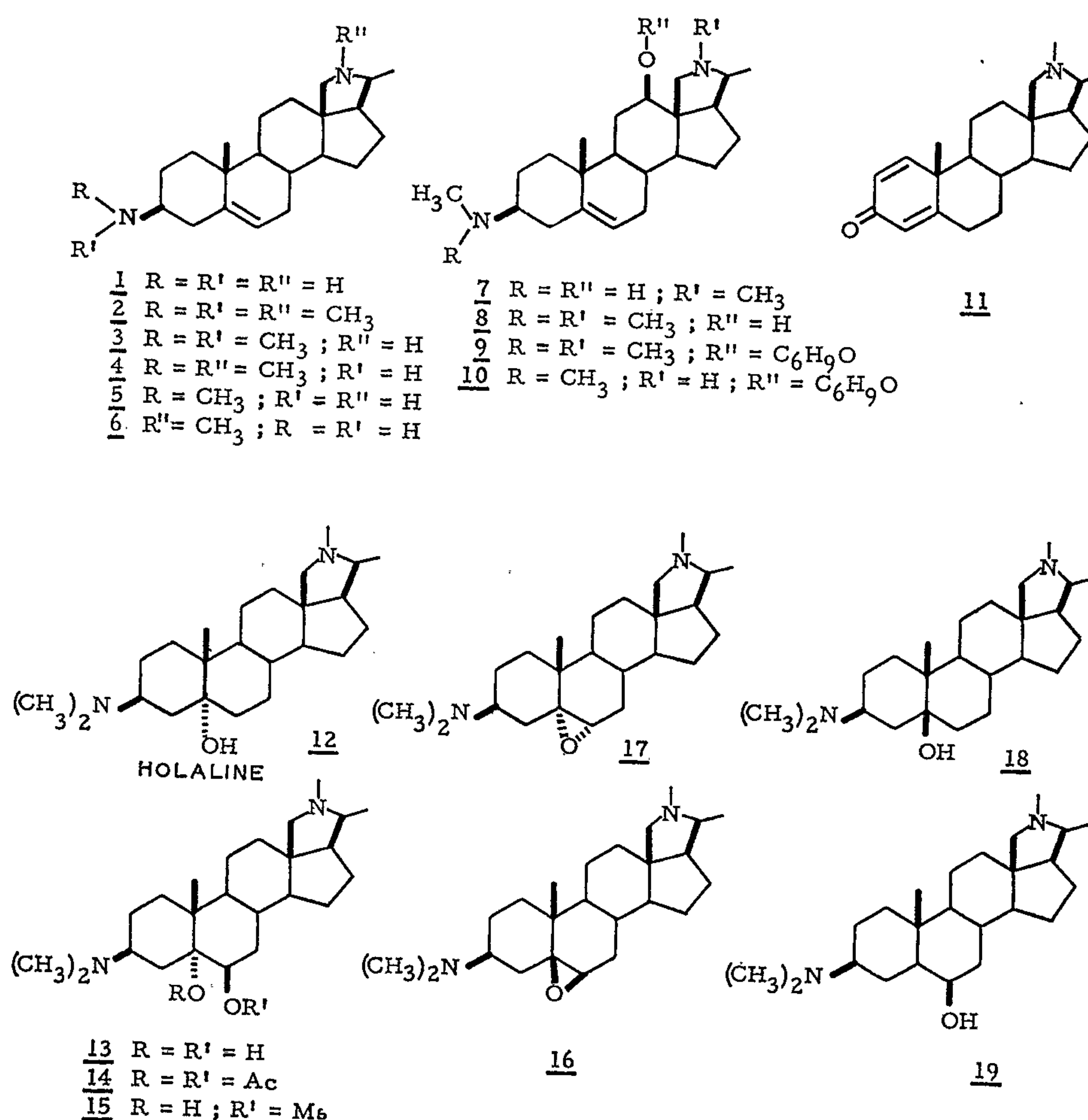
Onze alcaloïdes ont été retirés des écorces d'une Apocynacée africaine, l'*Holarrhena floribunda* (G. Don) Dür. et Schinz. Trois sont nouveaux : l'holarrhéline, 7, l'holadiénine ou conadiène-1.4 one-3, 11, et l'holaline ou diméthylamino-3β hydroxy-5α conanine, 12. La synthèse partielle de l'holaline est réalisée à partir de la dihydroxydihydroconessine, 13, dont la stéréochimie est démontrée comme étant celle de la diméthylamino-3β dihydroxy-5α, 6β conanine.

Les recherches antérieures de R. Paris [[2], [3]], puis de Mlle Schmit [4], ont montré la présence, dans les écorces de l'*Holarrhena floribunda* (G. Don) Dür. et Schinz, de la conessine, 2, comme alcaloïde principal. Plus récemment, Rostock et Seebeck [5] ont retiré de la même plante deux alcaloïdes nouveaux, l'holarrhétine, 9, et l'holafrine, 10. Par chromatographie systématique des alcaloïdes totaux des écorces de l'*H. floribunda* nous avons pu isoler, à l'état cristallisé, 11 alcaloïdes [6] dont 8 anciennement connus : la conarrhimine, 1, dont l'existence avait été soupçonnée par Siddiqui [7] dans les écorces de l'*Holarrhena antidysenterica* (Roxb.) Wall.; la conessine, 2; la conessimine, 3; l'isoconessimine, 4; la conimine, 5; la conamine, 6; l'holarrhénine, 8, et la conkurchine, dont la structure a été démontrée comme étant celle de l'amino-3β N-déméthylconadiène-5.18 (N) [8]. Les trois autres sont nouveaux : l'holarrhéline, 7, $C_{23}H_{38}ON_2$ [9], F 190°, $(\alpha)_D + 18°$ (éthanol, $c = 0,9$); l'holadiénine, 11, $C_{22}H_{31}ON$, F 110°, $(\alpha)_D + 80°$ ($CHCl_3$, $c = 1$), dont la structure est celle de la conadiène-1.4 one-3, et l'holaline, 12, dont l'établissement de la structure fait l'objet de la présente Note.

L'holaline, $C_{24}H_{42}ON_2$, F 267°, $(\alpha)_D + 38°$ ($CHCl_3$/méthanol, 1/1, $c = 1$), est très peu soluble dans les solvants organiques et a été obtenue cristallisée du chlorure de méthylène. Spectre infrarouge, OH à 3125 cm^{-1}; spectre de R. M. N., singulet à δ $0,91.10^{-6}$ (CH_3 en 19); doublet à δ $1,03.10^{-6}$, J = 6 c/s (CH_3 en 21); signaux à δ $1,22.10^{-6}$, disparaissant par deutération (C-OH); à δ $2,21.10^{-6}$ ($N-CH_3$); à δ $2,30.10^{-6}$ ($N(CH_3)_2$); système AB à δ 1,85 et $2,98.10^{-6}$, J = 10 c/s (CH_2 en 18); spectre de masse : pics $M^+ = 374$, m/e 84 (diméthylamino en 3), 71 (hétérocycle de la conanine), 126 (hydroxyle en 5, 6 ou 7) [10].

Le groupe hydroxyle n'est pas acétylable par le mélange anhydride acétique/pyridine, ce qui est en faveur d'un hydroxyle tertiaire et en position 5 car l'holaline est déshydratée en conessine, 2, à la température ambiante, dans un mélange d'anhydride acétique et d'éthérate de trifluorure de bore.

Tous ces faits suggèrent que l'holaline pourrait être une 5 α ou 5 β hydroxy-dihydroconessine. La synthèse de ces deux dérivés a été réalisée à partir de la dihydroxydihydroconessine, produit d'oxydation de la conessine très anciennement connu ([11]) pour lequel Haworth et Michael ([12]) ont proposé la structure d'une diméthylamino-3 β dihydroxy-5.6 conanine.



Les réactions suivantes confirment cette structure et démontrent la stéréochimie de ce dérivé qui est la diméthylamino-3 β dihydroxy-5 α, 6 β conanine, 13.

Le traitement de la dihydroxydihydroconessine par un mélange à parties égales d'acide et d'anhydride acétique, en présence d'acide *p*-toluène sulfonique, conduit au dérivé 14, diméthylamino-3β diacétoxy-5 α, 6β conanine, $C_{28}H_{46}O_4N_2$, F 273°, $(\alpha)_D - 50°$ ($CHCl_3$, $c = 0{,}85$), différent de la « diacétyldihydroxydihydroconessine » décrite par Haworth et Michael ([12]). La *O*, *O'*-diacétyldihydroxydihydroconessine, 14, traitée en solution éthanolique par de l'éthanolate de sodium conduit à l'époxyde 16, diméthyl-

amino-3β époxydo-5 β,6 β conanine, $C_{24}H_{40}ON_2$, F 137°, $(\alpha)_D + 30°$ ($CHCl_3$, $c = 0,87$). Cet époxyde réduit dans le tétrahydrofuranne par $AlLiH_4$ donne la diméthylamino-3β hydroxy-6β conanine, 19, $C_{24}H_{42}ON_2$, F 212°, $(\alpha)_D + 33°$ ($CHCl_3$, $c = 0,85$) et, en majeure partie, la diméthyl-amino-3 β hydroxy-5 β conanine, 18, $C_{24}H_{42}ON_2$, F 142°, $(\alpha)_D + 100°$ ($CHCl_3$, $c = 0,82$). *Cette dernière est différente de l'holaline.* La dihydroxy-dihydroconessine, traitée par le chlorure de méthylsylfonyle (mésyle), en solution pyridinique, conduit par l'intermédiaire du mésylate, 15, non isolé, et par traitement alcalin, à l'époxyde 17, diméthylamino-3 β époxydo-5 α,6 α conanine, $C_{24}H_{40}ON_2$, F 146°, $(\alpha)_D - 33°$ ($CHCl_3$, $c = 0,88$). La réduction de l'époxyde 5 α, 6 α, par $AlLiH_4$ dans le tétra-hydrofuranne, conduit avec un bon rendement à la diméthylamino-3 β hydroxy-5 α conanine, 12, $C_{24}H_{42}ON_2$, F 267°, $(\alpha)_D + 39°$, qui *est identique à l'holaline naturelle.*

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) Alcaloïdes stéroïdiques, XL. M.-M. JANOT, C. MONNERET, X. MONSEUR, Q. KHUONG-HUU et R. GOUTAREL, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6118.
(2) R. PARIS, *Bull. Sc. Pharm.*, 45, 1938, p. 543.
(3) R. PARIS, *Bull. Sc. Pharm.*, 49, 1942, p. 33.
(4) Mlle A. SCHMIT, *Thèse de Doctorat (Pharmacie)*, Université de Paris et *Travaux Lab. Mat. Méd.*, Paris, 35, 1950.
(5) H. ROSTOCK et E. SEEBECK, *Helv. chim. Acta*, 41, 1958, p. 11.
(6) M.-M. JANOT, PH. DEVISSAGUET, J. YASSI, Mme A. HUSSON, Q. KHUONG-HUU et R. GOUTAREL, *Bull. Soc. Chim.*, 1965 (à paraître).
(7) S. SIDDIQUI, *Proc. Indian Acad. Sc.*, 3 A, 1936, p. 249.
(8) M.-M. JANOT, F. X. JARREAU, M. TRUONG-HO, Q. KHUONG-HUU et R. GOUTAREL, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 1555.
(9) Les composés décrits donnent des analyses centésimales satisfaisantes.
(10) W. VETTER, P. LONGEVIALLE, F. KHUONG-HUU-LAINÉ, Q. KHUONG-HUU et R. GOUTAREL, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 1324; L. DOLEJS, V. HANUS, V. ČERNY et F. ŠORM, *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.*, 28, 1963, p. 1584.
(11) H. WARNECKE, *Arch. Pharm.*, Berlin, 26, 1888, p. 248.
(12) R. D. HAWORTH et M. MICHAEL, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 4973.

(Institut de Chimie des Substances naturelles du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des organocadmiens sur les cétones simples.*
Note (*) de MM. **Lionel Le Guilly**, **Jacques Chenault** et **Frank Tatibouët**, transmise par M. Georges Champetier.

Les résultats déjà obtenus concernant la réactivité des organocadmiens sur les carbonyles activés, ont été étendus aux cétones simples, qui fournissent des alcools d'additions comme le font les organomagnésiens, mais avec des rendements plus faibles.

A la suite des travaux de Gilman ([1]), il a été admis pendant longtemps que les organocadmiens n'étaient susceptibles de réagir que sur les chlorures d'acide, fournissant ainsi une bonne méthode de préparation des cétones et dicétones ([2]).

Cependant, il a été montré par l'un de nous ([2]) que la réaction des organocadmiens usuels (préparés à partir d'un organomagnésien et d'un halogénure de cadmium) avec les aldéhydes et cétones, était possible à condition que la molécule comporte en α du carbonyle un groupement tel que $C{=}O$, COOR, $\geq C{-}Cl$, $>CCl_2$, $-CCl_3$, ou encore avec les esters glycidiques.

Puis Kollonitsch a montré ([3]) et il a été confirmé ([4]) que l'aldéhyde benzoïque réagissait sur les organocadmiens. Nous pouvons maintenant préciser que, dans ce cas, on obtient l'alcool d'addition de l'organocadmien avec la benzaldéhyde en même temps qu'une petite quantité d'alcool de réduction (1 à 2 %) déjà signalée ([4]).

Les produits de la réaction ont été séparés et identifiés par chromatographie gazeuse, leur identité ayant été vérifiée par leur spectre infrarouge.

Nous avons ensuite étudié l'action des organocadmiens sur les cétones simples qui se sont également montré réactives, aussi bien en opérant sur la solution de l'organocadmien obtenue directement, que sur des cristaux isolés à partir de la solution.

Ces cristaux, qui sont en cours d'étude, comportent dans leur composition en plus de la partie organique, du cadmium, du magnésium et de l'halogène. Ils montrent une bande d'absorption dans l'infrarouge à 538 cm^{-1} correspondant à la liaison carbone-cadmium.

Les résultats obtenus sont résumés ci-après :

Cétones.	Cadmiens	Concentration.	Formule brute.	Rdt (%).
Acétone	$-C_2H_5$	0,75 N	.....	25
		1,5 N	.....	30
		Conc. (*)	.....	50
		Cristaux	.....	45
	$-C_4H_9$	0,75 N	.....	15
		1,5 N	.....	15
		Conc. (*)	.....	20
Méthyléthylcétone	$-CH_3$	0,75 N	.....	20
	$-C_2H_5$	1,5 N	.....	25
		Conc. (*)	.....	60
		Dans le toluène	.....	70
Diéthylcétone	$-CH_3$	0,75 N	.....	30
	$-C_2H_5$	0,75 N	.....	25
Dipropylcétone	$-C_2H_5$	0,75 N	.....	15
	$-C_4H_9$	0,75 N	.....	10
Acétophénone	$-C_2H_5$	0,75 N	.....	15
	$-C_2H_5$	1,5 N	.....	18
	$-C_4H_9$	0,75 N	.....	10
	$-C_4H_9$	1,5 N	.....	10

(*) Conc. : expérience faite sur l'organocadmien évaporé à sec avec un excès de cétone.

Ces résultats montrent que la réactivité des cétones sur les organocadmiens, sans atteindre celle des magnésiens, ni même celle des cadmiens vis-à-vis des cétones activées, n'est pas négligeable.

Le rendement est lié à la concentration et à la température, et la réaction est plus paresseuse qu'avec les cétones activées.

(*) Séance du 14 juin 1965.

(1) H. Gilman et J. F. Nelson, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 55, 1936, p. 521.
(2) F. Tatibouët, *Thèse*, Paris, 1959.
(3) S. Kollonitsch, *Nature*, 188, 1960, p. 140.
(4) F. Tatibouët et P. Fréon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 7, 1963, p. 1496.

(*Laboratoire de Chimie organique, Collège Scientifique Universitaire, Château de la Source, Orléans, Loiret.*)

MINÉRALOGIE. — *Détermination des constituants « amorphes » dans les roches par les méthodes diffractométriques.* Note (*) de M. **György Bárdossy**, présentée par M. Jean Orcel.

Les études aux rayons X de la dernière décennie ont montré que la plupart des matières considérées jusqu'alors comme amorphes, sont en réalité micro- ou cryptocristallines. Cependant, il existe de véritables constituants amorphes, par exemple dans les obsidiennes, les pierres ponces et les rhyolites. Dans les roches sédimentaires, c'est surtout la silice qui est amorphe dans certaines diatomites, limno-opalites, radiolarites, parfois dans des troncs d'arbres silicifiés. Il est des argiles qui sont riches en allophane, minéral argileux amorphe. Dans ce même état, se trouve la limonite dans quelques roches sédimentaires. Les constituants organiques des lignites et des charbons sont aussi à l'état amorphe.

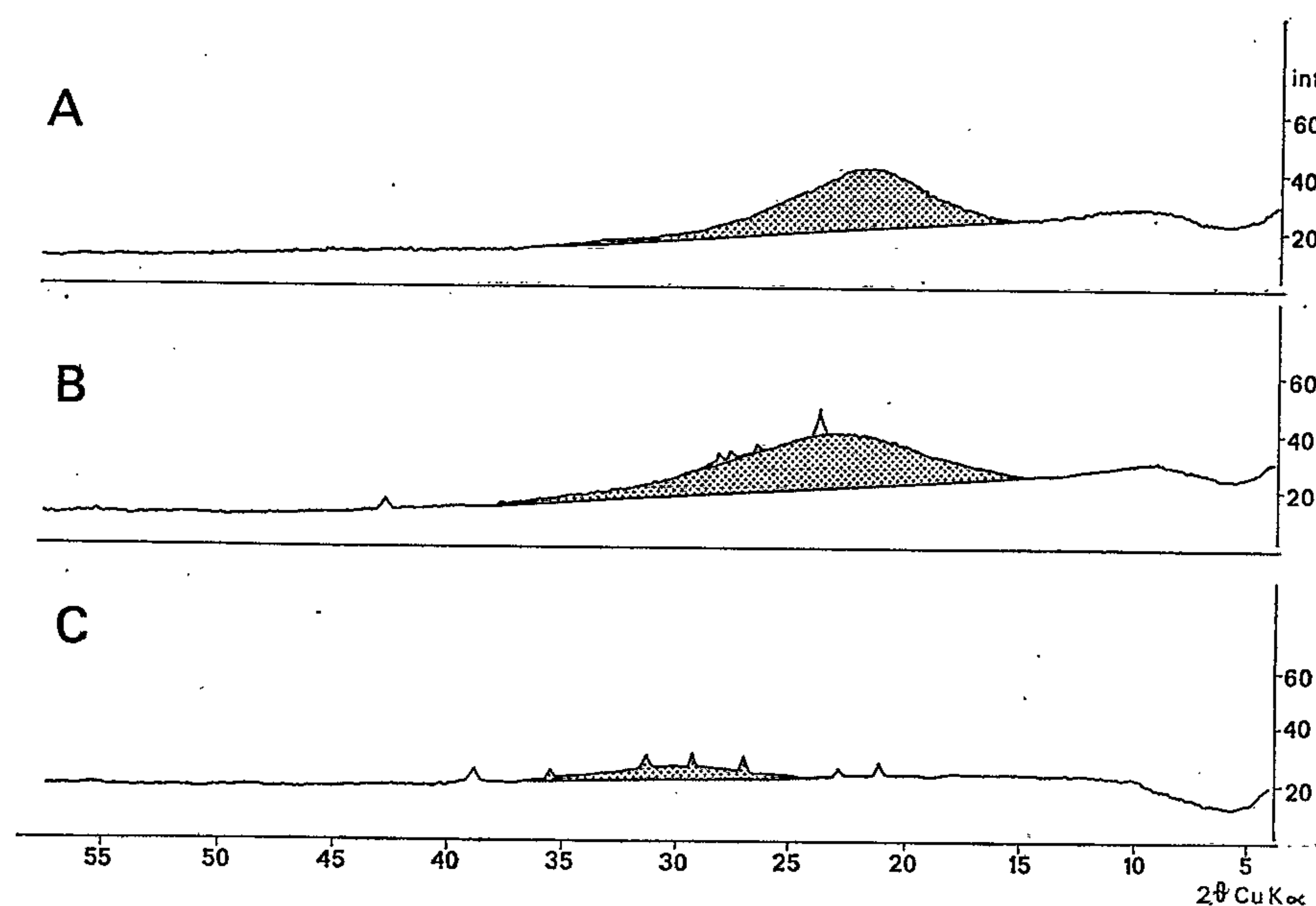


Fig. 1.

A. *Diatomite,* de Szurdokpüspöki (Hongrie), Tortonien. Opale amorphe, s'organisant vers la cristobalite de basse température.

B. *Perlite,* de la montagne Tokaj (Hongrie), Sarmatien. Verre volcanique amorphe s'organisant vers la cristobalite et la sanidine.

C. *Lave récente* du lac de lave du Nivagango (République du Congo ex belge), collection H. Tazieff. Verre volcanique. Organisation faible en direction des feldspathoïdes et des pyroxènes.

E. A. Jumpertz [1], le premier, a tenté de déterminer les proportions des constituants vitreux dans une pierre ponce. Au cours de ces dernières années, nous avons nous-même étudié de nombreuses roches à l'aide des rayons X.

Nos observations montrent d'abord que la matière totalement amorphe est très rare dans la nature : elle se trouve d'ordinaire dans un état d'organisation passant par tous les intermédiaires jusqu'à l'état cryptocristallin. Les constituants « quasi » amorphes provoquent un bombement sur les diffractogrammes sur lesquels les réflexions des phases cristallines se superposent. Plus le constituant est désordonné, plus le bombement est

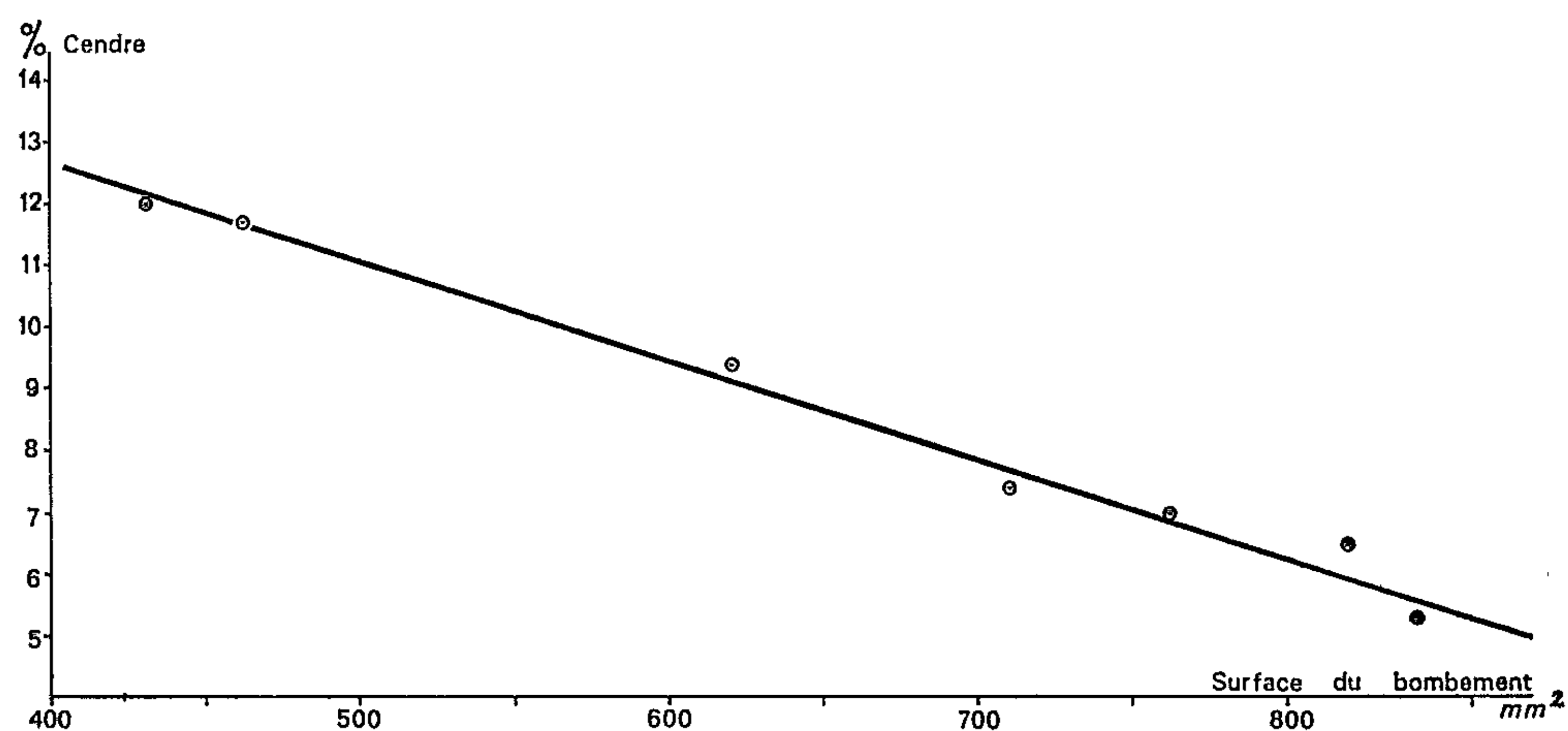


Fig. 2. — Relation entre la quantité de matières organiques et la surface du bombement du rayonnement X dans les charbons liasiques du mont Mecsek (Hongrie).

plat, plus la transition au rayonnement de fond est indiscernable. Nous avons trouvé que le « sommet » de ce bombement se trouve au voisinage de la valeur *d* la plus forte du minéral vers lequel la matière tend à s'organiser (*fig.* 1). Si l'organisation évolue vers deux ou un plus grand nombre de minéraux, il est difficile de dégager la signification minéralogique du bombement, car alors sa forme est asymétrique ou irrégulière. Remarquons que le bombement disparaît presque complètement si l'on utilise un discriminateur afin de diminuer l'intensité de rayonnement du fond continu.

Dans les roches où le degré d'organisation des constituants amorphes est le même, la surface du bombement est proportionnelle à leur quantité. Nous avons montré cette relation dans les charbons liasiques des monts Mecsek (*fig.* 2) et dans les radiolarites des monts Bakony (pour l'opale). De plus, nous avons étudié l'évolution de quelques roches vitreuses en les portant à des températures de 190° à 640°C sous des pressions de

1 à 1500 atm et durant 8 à 120 h, dans des conditions hydrothermales afin d'améliorer l'organisation de la phase amorphe. Nos résultats ont été publiés récemment ([2]). Ici, nous nous limitons aux études par les rayons X.

On constate qu'avec l'augmentation de la température, de la pression et du temps, l'organisation de la matière devient de plus en plus parfaite.

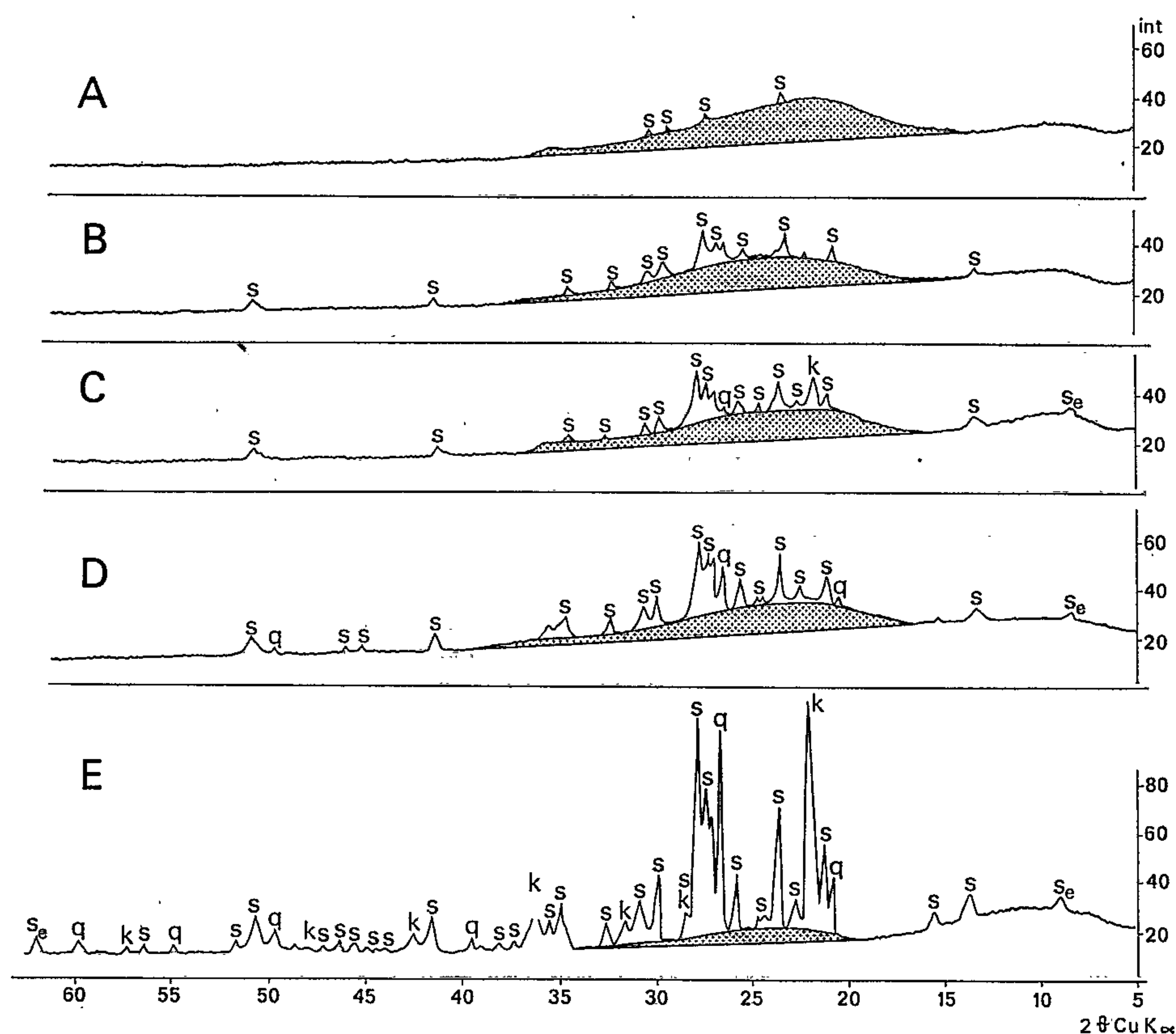


Fig. 3. — Résultats des études expérimentales de dévitrification :

A. Obsidienne de l'Ile de Milo (Grèce) : 1 % sanidine, 99 % verre volcanique amorphe s'organisant vers la cristobalite, la sanidine et le quartz.

B. Le même échantillon après un traitement de 24 h à 410°C et 800 atm : 5 % sanidine, 95 % verre volcanique.

C. Le même échantillon après un traitement de 8 h à 550°C et 1500 atm : 11 % sanidine, 2 % cristobalite, 1 % séricite, 1 % quartz, 85 % verre volcanique.

D. Le même échantillon après un traitement de 8 h à 620°C et 1800 atm : 14 % sanidine, 1 % cristobalite, 1 % séricite, 3 % quartz, 81 % verre volcanique.

E. Le même échantillon après un traitement de 120 h, 560°C, 1500 atm : 51 % sanidine, 19 % cristobalite, 4 % séricite, 11 % quartz, 15 % verre volcanique.

Au surplus, on constate l'apparition de phases cristallines qui ont été prévues d'après la forme et la valeur *d* du bombement du diffractogramme. Sa surface diminue en proportion de la formation des phases cristallines (*fig.* 3).

En conclusion, pour une roche qui contient des phases amorphes, il conviendra d'abord, de déterminer les phases cristallines d'après la méthode de Narai-Szabó et Péter ([3]), ce qui donne leur proportion en pourcentages relatifs; puis évaluer la quantité absolue d'une des phases cristallines par la méthode de l'étalon interne ou par la méthode de dilution ([4]), calculer ensuite les teneurs des autres phases cristallines par rapport à cette valeur absolue. Par différence entre 100 et la somme des phases cristallines, on obtient la quantité des phases amorphes ([5]). Enfin, l'analyse de la forme, de la surface et de l'emplacement du bombement concernant la valeur *d* donne des renseignements sur la nature minéralogique des phases amorphes et sur leur degré d'évolution vers l'état cristallin.

(*) Séance du 9 juin 1965.

([1]) E. A. JUMPERTZ, *Die quantitative roentgenographische Gemenge-Analyse mit monochromatisierter Reflexion* (*Freiberger Forschungshefte*, C.121, 1962).

([2]) E. SZÁDECZKY-KARDOSS, L. PESTHY, B. KLIBURSZKY, GY. BÁRDOSSY et B. SIMÓ, *Acta Geologica Acad. Sc. Hung.*, 8, 1964, p. 71-82.

([3]) J. NÁRAI-SZABÓ et E. PÉTER, *Chimia*, 18, 1964, p. 275-276.

([4]) L. E. COPELAND et R. H. BRAGG, *Analytical Chemistry*, 30, n° 2, 1958, p. 196-201.

([5]) GY. BÁRDOSSY, *Erfahrungen in der quantitativen roentgenographischen Phaseanalyse der Gesteine* (*Bergakademie*, n° 2, Freiberg, 1965).

(*Laboratoire de Géologie de la Sorbonne,*
1, *rue Victor Cousin, Paris,* 5e.)

GÉOLOGIE. — *Découverte d'un niveau-repère à « Chætetidæ » dans le Bathonien moyen ardennais.* Note (*) de M. **Jean-Claude Fischer**, présentée par M. Jean Piveteau.

Description préliminaire d'une espèce nouvelle de *Blastochætetes*, caractérisant abondamment, sur 75 km de long, les bancs médians des « calcaires blancs inférieurs » au Sud-Ouest du massif ardennais. Conclusions d'ordre paléobiologique et paléogéographique, en relation avec un accident stratigraphique connu dans le Boulonnais.

L'assise méso-bathonienne des « calcaires blancs inférieurs », décrite par Piette ([1]) dans l'Aisne et les Ardennes, est une série épaisse de 20 m (environs d'Hirson) à 50 m (région de Raucourt), aux faciès extrêmement variables (marno-crayeux, oolithiques, pseudo-oolithiques, graveleux, pisolithiques ou noduleux), où il paraissait jusqu'ici impossible d'établir aucun raccordement de niveau à niveau du fait des changements latéraux de faciès extrêmement rapides et de l'absence presque complète de fossiles caractéristiques ([2]).

Or, l'observation minutieuse de tous les affleurements a permis de constater, en premier lieu, que les bancs situés au milieu de la série, sur 1 à 3 m d'épaisseur, contiennent généralement beaucoup plus de nodules que les bancs situés au-dessus, et surtout que les bancs inférieurs. En second lieu, l'examen systématique de ces nodules (il a été pratiqué 700 sections) a fait apparaître que, dans les bancs moyens, 10 à 80 % d'entre eux sont constitués par la masse d'un organisme, *Blastochætetes bathonicus* nov. sp., décrit ci-après; les autres nodules, à quelque niveau qu'ils appartiennent, sont constitués par des concrétions algaires ou des galets calcaires roulés.

Genre *Blastochætetes* Dietrich, 1919 ([3]). Ce genre peut être placé provisoirement parmi les « Chætetidæ » Milne-Edwards et Haime 1850, groupe énigmatique qui a été tour à tour rapproché des Anthozoaires et des Bryozoaires.

Son espèce-type, *Chætites capilliformis* Michelin ([4]), dont j'ai pu retrouver l'holotype figuré, a été incorrectement interprétée par Dietrich, ce qui fera l'objet d'une émendation ultérieure.

Blastochætetes bathonicus nov. sp. :

Holotype. — Spécimen représenté en lames minces (*fig.* 1 *a*, *b*). Bathonien moyen, Hocmont (Ardennes). Récoltes personnelles, Institut de Paléontologie du Muséum.

Description. — Colonie massive, sphéroïde, fixée par la base, ayant en moyenne 4 cm de diamètre. Structure interne formée de tubes radiaux et contigus à section irrégulièrement arrondie, communiquant entre eux par de fréquentes interruptions des murailles; celles-ci sont d'épaisseur variable mais non vésiculaires; paliers subhorizontaux, abondants. Zones d'accroissement bien marquées. Multiplication par gemmation intermurale, sans division fissipare apparente. Microstructure paléohistologique des murailles constituée de gerbes fibreuses en faisceaux orientés distalement, visibles en lumière polarisée; pas de ligne médiane; bordures latérales existant par places.

Densité des tubes au mm²	14 à 18
Diamètre des tubes (de centre à centre)	220 à 320 (moyenne 270)
Diamètre des lumens	160 à 280 (moyenne 220)
Épaisseur des murailles	80 à 120
Hauteur des interruptions murales	50 à 100
Épaisseur des paliers	10 à 30

RAPPORTS ET DIFFÉRENCES. — Le genre *Blastochætetes* diffère des *Chætetes* paléozoïques ([5]) par son mode de multiplication et la présence d'interruptions murales; ce dernier caractère le distingue également des genres mésozoïques *Bauneia* ([6]) et *Chætetopsis* ([7]). La présence d'interruptions murales (ou pores) le rapproche inversement du genre *Ptychochætetes* ([8]) et des Varioparietidæ ([9]) dont il diffère par la nature fibro-cristalline des murailles et leur épaisseur beaucoup plus forte.

Blastochætetes bathonicus se distingue de *B. capilliformis* Mich., de l'Oxfordien de Tonnerre (Yonne), par ses murailles plus fines et ses lumens plus larges.

GISEMENTS. — Ce fossile a été rencontré aux points suivants, désignés en coordonnées Lambert I zone Nord, dans un niveau qui se situe toujours à la partie médiane des calcaires blancs inférieurs :

Hirson 721,90-245,36 : Origny, bancs de base au pied du viaduc, rive droite du Thon.
Hirson 722,40-246,04 : Buire, anciennes carrières à droite de la route d'Origny.
Hirson 723,10-244,26 : La Hérie, bancs de base de la carrière à 80 m au Nord du pont.
Hirson 725,14-245,35 : Eparcy, célèbre carrière dite « du bois d'Eparcy ».
Hirson 728,34-242,64 : Martigny, pont ferroviaire au Sud de la Fosse-aux-Conains.
Hirson 728,60-243,02 : Martigny, bancs médians de la carrière de la Fosse-aux-Conains.
Rozoy 731,40-241,38 : Leuze, anciennes carrières à 800 m au Nord de la localité.
Rozoy 733,30-239,93 : Aubenton, bancs de base de la carrière de Buirefontaine.
Rozoy 736,60-241,22 : Logny-les-Aubenton, carrière à 700 m au Nord-Est de la Hayette.
Renwez 763,50-224,25 : Hocmont, bancs de base de la carrière du bois Charbonnière.
Raucourt 770,98-220,78 : Balaives, carrière à 800 m au Sud-Sud-Est de Butz.
Raucourt 782,90-215,00 : Chémery, bancs de base de la grande carrière.
Raucourt 788,70-215,80 : Raucourt, bancs du haut de la carrière des fours à chaux.

Quelques spécimens rares, mais de très grande taille (jusqu'à 12 cm de diamètre), ont été par ailleurs récoltés à la limite terminale de l'assise, juste au-dessous du niveau à *Rhynchonella decorata*, à Bucilly (Hirson 726,42-243,19) et à 1250 m au Sud-Est de Villers-le-Tilleul (Raucourt 773,72-217,15).

Il existe donc, assez exactement au milieu de la série des calcaires blancs inférieurs, entre Hirson et Raucourt, sur une distance de 75 km, un niveau-repère facile à reconnaître grâce à la présence de ces organismes, en plus ou moins grande abondance.

Bien que leur accumulation tienne probablement à des causes mécaniques, leur habitat original ne devait cependant pas être très éloigné des lieux où on les rencontre : en effet, ils ont généralement conservé une coloration interne violacée, assez vive, paraissant être d'origine organique et l'indice d'un enfouissement rapide; par ailleurs, les coquilles des nombreuses *Lithophaga fabella* qui les ont perforés sont restées en position de vie, ce qui n'aurait pas été le cas s'ils avaient subi un long roulement avant la fossilisation.

Leur milieu d'existence se situait vraisemblablement sous une très faible profondeur d'eau, à proximité immédiate de la zone de balancement des marées, comme le montre la grande quantité de Bivalves lithophages qui

leur sont associés; ce point de vue se trouve corroboré par le fait que bon nombre d'entre eux sont enrobés par des passées calcaires concentriques imputables à l'activité d'algues constructrices (Oncolithes du type morphologique *Nubecularites*), significatives d'un milieu agité et franchement littoral ([10]); les nodules uniquement algaires, ainsi que les galets calcaires sphéroïdes qu'on trouve avec eux, concourent à la même interprétation.

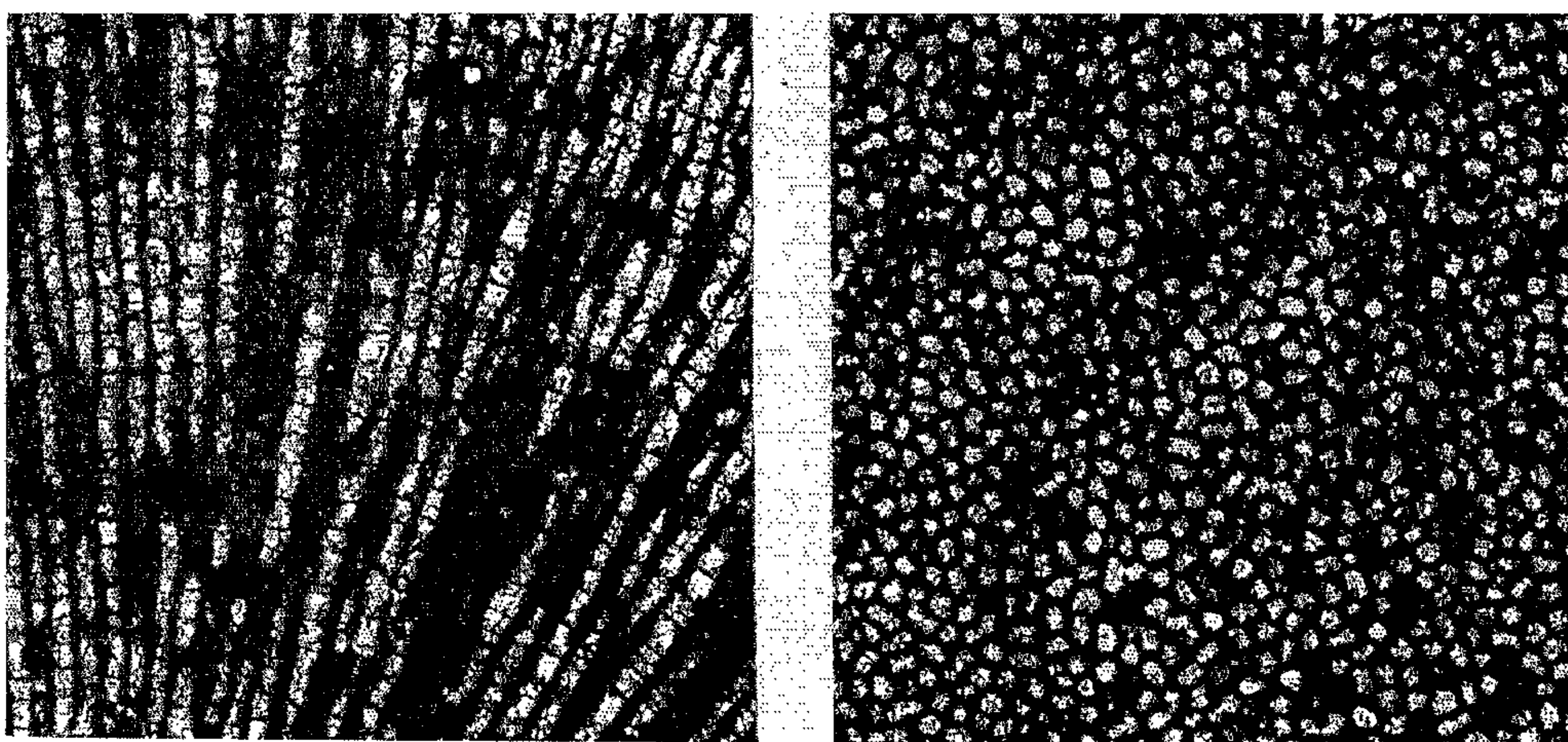


Fig. *a*. Fig. *b*.

Blastochætetes bathonicus nov. sp. Bathonien moyen, Hocmont (Ardennes).
Sections en lames minces pratiquées dans l'holotype.
a, section longitudinale; *b*, section transversale (G × 10).

On peut donc raisonnablement émettre l'hypothèse que le phénomène qui a entraîné la brusque et passagère prolifération de *Blastochætetes bathonicus*, se trouve lié à une phase épirogénique tendant à l'émersion. Ceci appelle immédiatement une mise en parallèle avec la surface durcie et perforée qui limite, dans le Boulonnais, les deux assises du Bathonien moyen : les calcaires de Rinxent et ceux de Marquise ([11]).

(*) Séance du 9 juin 1965.

([1]) E. Piette, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 2e série, 12, 1855, p. 1083.
([2]) A. Bonte, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 42, n° 205, 1941, p. 84.
([3]) W. O. Dietrich, *Centralbl. Miner. Geol. Pal.*, 1919, p. 208.
([4]) H. Michelin, *Iconographie zoophytologique*, 1845, p. 112, *pl.* XXVI, *fig.* 2 *a*, *b*.
([5]) B. S. Sokolov, *Trav. Instit. Dévelop. Géol. Rech. scient. Pétrole U. R. S. S.*, nouv. série, 27, 1950.
([6]) E. Peterhans, *Eclogæ geol. Helvetiæ*, 20, n° 3, 1927, p. 380.
([7]) E. Peterhans, *Eclogæ geol. Helvetiæ*, 22, n° 1, 1929, p. 81.
([8]) E. Koechlin, *Schweiz. Palæont. Abhandl.*, 65, n° 4, 1947.
([9]) A. Schnorf-Steiner, *Eclogæ geol. Helvetiæ*, 56, n° 2, 1963, p. 1117.
([10]) V. P. Maslov, *Trav. Géol. Instit.*, U. R. S. S., n° 41, 1960.
([11]) A. Bonte, J.-J. Collin, I. Godfriaux et B. Leroux, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 56, n° 255, 1958, p. 10.

(*Institut de Paléontologie du Muséum*, 8, *rue de Buffon, Paris*, 5e.)

GÉOLOGIE STRUCTURALE. — *Stratigraphie, épaisseur et style tectonique des schistes lustrés de la Corse.* Note (*) de MM. **Roland Delcey**, **André Meunier** et **Pierre Routhier**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Durant les dernières années l'étude des bassins sédimentaires de la Corse a permis d'établir entre eux des corrélations stratigraphiques plus précises, rendant difficile leur interprétation comme des lambeaux de nappes lointaines [(1), (2)]. Mais, pour attaquer les problèmes des schistes lustrés, encore fallait-il que, simultanément, soit reprise l'étude du massif du Tenda [(3), (4)], qui a fourni une des « clés » permettant la compréhension de la stratigraphie et de la structure.

Voici les principaux résultats que nous avons obtenus, dans la région comprise entre le parallèle de Bastia et la vallée du Golo.

I. Stratigraphie. — *a. Échelle litho-stratigraphique.* — A force de coupes et de levers très détaillés, nous avons établi l'échelle qui suit. De bas en haut :

1. *Gneiss feuilletés*, albitiques, à grain fin, avec intercalations de quartzites blancs. Ces gneiss, identiques aux gneiss sommitaux et terminaux du Tenda, proviennent, après métamorphisme, d'un ensemble volcano-sédimentaire daté *grosso modo* comme du Permien, par corrélation avec les bassins sédimentaires et la phase volcanique qui est à l'origine du massif « rhyolitique » du Monte Cinto (5). Ils représentent la couverture volcano-détritique de massifs plus anciens constitués de gneiss œillés, de granites variés et de roches basiques; tels la chaîne du Tenda, le massif Oletta-Serra di Pigno, etc. Ces massifs anciens et surtout leur écorce de gneiss feuilletés apparaissent de plus en plus nombreux dans la zone des schistes lustrés, au fur et à mesure que la cartographie progresse.

Aussi, la notion de « granites alpins » syntectoniques [(6), (7)] trouve-t-elle de moins en moins où s'appliquer : et l'on revient, pour le massif d'Oletta, à l'interprétation de Maury (8). Les ultimes et plus hautes « bouffées » granitiques ne s'évadent pas de ces gneiss feuilletés pour passer dans les termes plus élevés : elles se localisent de préférence plus bas encore dans la série. Le passage de 1 à 2 est souvent graduel.

2. *Séricitoschistes*, de puissance très variable; ils passent vers le haut à des *séricitoschistes calcifères*, à petits lits et parfois amygdales de calcaire. Le passage de 2 à 3 est souvent graduel.

3. *Calcaires* à plans phylliteux et intercalations gréseuses et quartzitiques plus ou moins développées : sous leur aspect le plus typique, ils contiennent des lits gréseux du millimètre au centimètre, répétés selon un rythme variable. Bien visibles dans la région de Saint-Florent et du col de Teghime, ils se raréfient et souvent disparaissent au Sud de Santo Pietro-di-Tenda et Oletta. Ils passent latéralement à des séricitoschistes

calcifères, où l'on reconnaît parfois les mêmes rythmes gréseux déjà décrits. La présence des calcaires paraît étroitement liée à la proximité de hauts fonds anciens.

Les termes 2 et 3 correspondent aux « schistes lustrés » au sens restreint, c'est-à-dire ophiolites exclues.

4. *Ophiolites :* serpentines, gabbros, spilites avec coussinets parfois reconnaissables, prasinites à glaucophane ou non, dérivant de laves ou de roches grenues, enfin schistes verts, parfois très proches des prasinites vraies, mais à petits lits siliceux ou sériciteux, parfois calcaires, et qui représenteraient d'anciens tufs. L'ordre de cette énumération, qui correspond à l'ordre idéal [J. H. Brunn (9)], ne doit pas faire illusion. En réalité, dans les multiples replis, les divers termes de l'ensemble ophiolitique se présentent avec des épaisseurs variables et en successions incomplètes, de telle manière que le recours aux caprices de l'incompétence de la serpentine, ou à d'éventuelles rides précoces du fond sous-marin au moment de l'épanchement, ne suffit pas à tout expliquer. De considérables variations d'épaisseur, allant jusqu'à des disparitions, se présentent pour chaque terme de la succession ophiolitique classique. A cet égard, il est remarquable que, sur la bordure orientale du Tenda par exemple, les schistes verts viennent souvent reposer sur les séricitoschistes calcifères ou les gneiss feuilletés; on peut donc penser qu'ici les tufs ont débordé l'aire de l'épanchement.

Cette échelle doit être complétée par quelques termes lithostratigraphiques beaucoup moins continus, mais qui présentent un grand intérêt paléogéographique et, par voie de conséquence, tectonique. Des dolomies beiges, parfois cargneulisantes, ont été retrouvées entre 1 et 2, dans le Tenda (4) et à la Serra di Pigno; elles évoquent un Trias déposé sur des hauts-fonds. Leurs faciès sont extrêmement semblables à ceux du Trias des bassins sédimentaires voisins. Dans le calcaire 3 se placent des brèches à éléments de dolomies qui rapellent les dolomies du Trias ou de l'Hettangien des bassins sédimentaires, en particulier de celui du Nebbio; c'est le cas dans les replis qui surmontent le massif ancien d'Oletta. Tout ceci plaide en faveur de rides précocement amorcées (anté-ophiolitiques).

Un important problème reste ouvert : existe-t-il des schistes lustrés post-ophiolitiques ? Dans la région que nous avons cartographiée, seuls des jaspes rouges ou blancs reposent sur les prasinites et les schistes verts. Plus au Sud, à l'Est de Francardo, à Vezzani, dans l'Insecca, à Lugo-di-Nazza, des schistes lustrés succèdent aux ophiolites. Dès lors, il reste à raccorder les régions où les schistes lustrés sont pour l'essentiel antérieurs aux ophiolites et celles où ils se poursuivent après leur épanchement, et à reconstituer la paléogéographie différenciée qu'impliquent de telles variations.

b. Calage de l'échelle. — Vers le bas, celle-ci est, comme nous l'avons indiqué, calée par corrélation avec les formations volcano-sédimentaires attribuées au Permien. Cette attribution entraîne l'âge « post-hercynien » des gneiss feuilletés. Vers le haut le calage entraîne une hypothèse, au demeurant assez vraisemblable, celle qu'il n'existe qu'une époque d'épanchement basique dans la zone des schistes lustrés, ce qui revient à relier les ophiolites de cette zone à celles des bassins sédimentaires. Nous avons cru pouvoir le faire dans la région à l'Est de Ponte-Leccia et de Francardo ([2]). Les ophiolites dateraient alors du Jurassique supérieur.

II. STYLE TECTONIQUE. — Cette succession se répète en plis très aigus et très serrés, souvent jalonnés par des axes de gneiss ne dépassant pas quelques dizaines de mètres, quelques mètres ou décimètres de puissance. Dans l'ensemble, les plans axiaux des plis, entre les massifs anciens, tendent à se disposer en éventails ouverts vers le haut. Au Nord et au Sud du col de Teghime, sur la ligne faitière qui prolonge la chaîne du cap, ils s'empilent sur le dos du massif ancien, dont la partie méridionale est engagée en grand dans les structures.

L'analyse structurale ne permet pas encore de déterminer le sens du mouvement : on ne peut le plus souvent décider si les charnières anticlinales sont ascendantes ou plongeantes. En effet, les critères de polarité à l'échelle de chaque micropli considéré font singulièrement défaut, et les encapuchonnements des charnières anticlinales, par le bas ou par le haut sont loin d'être clairs.

III. ÉPAISSEUR. — Ce qui demeure certain, c'est l'extraordinaire multiplicité des plis à l'échelle de notre stratigraphie. Ainsi au Monte Secco, au Sud du col de Teghime, on compte sur une hauteur d'environ 150 m cinq à six plis empilés. Les charnières de gneiss « permiens » et les séricitoschistes y sont très réduits, de telle sorte qu'il reste, pour l'épaisseur des calcaires et des ophiolites (ici incomplets et seulement représentés par des schistes verts) *environ* 30 *à* 40 m, compte non tenu des replis qui y fourmillent. Peut-être avons-nous affaire ici à une série réduite par « condensation » à l'approche d'un haut-fond, hypothèse appuyée par la présence des brèches plus haut mentionnées.

Dans d'autres secteurs l'appréciation de l'épaisseur globale s'avère plus difficile lorsque les axes des plis ne sont pas jalonnés par des gneiss. Mais il est certain que, dans la région examinée, *l'épaisseur totale des schistes lustrés et des ophiolites ne peut guère dépasser quelques centaines de mètres et reste sans doute plus proche de* 200 *ou* 300 m *que du kilomètre.* Toutefois, s'il est cohérent que les schistes lustrés aient une épaisseur faible dans la zone où apparaissent des symptômes de hauts-fonds, il se peut que, là où ces symptômes font défaut, à l'Est et au Sud de la région étudiée, ils soient beaucoup plus puissants.

IV. Conclusions. — 1. Le résultat le plus important nous paraît l'établissement d'une lithostratigraphie, qui se substitue à un chaos où l'on pouvait désespérer de trouver un ordre. Dès lors, nous pouvions entreprendre l'analyse structurale et la reconstitution d'une paléogéographie cohérente.

2. Dans la « fosse des schistes lustrés », les dépôts sont loin d'être partout épais. Dans cette région de la Corse au moins, avec les ophiolites, ils ne dépassent pas quelques dizaines ou centaines de mètres : très faible « comblement » qui ne se poursuivrait pas, ici, au-delà du Jurassique supérieur. Si nous voulions nous replacer dans le schéma du système géosynclinal alpin ([10]) nous devrions nous situer près du bord externe d'un « eugéosynclinal ». Mais les traits les plus caractéristiques de notre région semblent montrer que l'eugéosynclinal ne viendrait pas mourir, à l'Ouest, contre une ride simple, mais serait accidenté par au moins deux, peut-être même une multiplicité de rides. Notons encore que les bassins sédimentaires et ophiolitiques du Nebbio et de la Balagne ne se parallélisent pas avec un « briançonnais », ni ne se conforment à la description d'un miogéosynclinal. Les unités structurales du Nord de la Corse ne trouveront leur place que dans un schéma plus complexe.

3. Les passages graduels qui lient le Permien terminal du Tenda à la base des schistes lustrés, tout comme la présence des gneiss en cœurs anticlinaux jusque loin vers le centre de la « fosse », seraient inexplicables dans la conception d'une nappe ayant sa patrie loin de l'Est : ou alors il faudrait charrier le Tenda, et, par continuités successives, la Balagne sédimentaire et de vastes blocs de la Corse granitique occidentale. Au concept d'une nappe venue massivement d'une région orientale lointaine, nous opposons donc celui d'un empilement très complexe de plis, dont les plus occidentaux au moins sont accrochés sur le Tenda.

(*) Séance du 14 juin 1965.

(1) P. Routhier, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 54, n° 249, 1956, p. 265-293.

(2) R. Delcey, J.-C. Limasset et P. Routhier, Note présentée le 15 juin 1964 à la Société géologique de France (sous presse).

(3) P. Routhier et A. Meunier, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 59, n° 269, 1962, p. 261-271.

(4) R. Delcey et A. Meunier, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 1965 (sous presse).

(5) Le volcanisme « permien » du Monte Cinto contient des rhyolites et des formations volcano-sédimentaires comparables à celles du Tenda.

(6) A. Pilger, *Abh. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl.*, III F, H. 19, 1937.

(7) H. A. Brouwer et C. G. Egeler, *Proc. kon. Ned. Akad. Wetensch.*, 51, n° 3, 1948, p. 302-307.

(8) E. Maury, *Carte géologique de Bastia au 1/80 000*, 1re éd.

(9) J.-H. Brunn, *Rev. Géogr. phys. et Géol. dyn.*, 3, fasc. 1, 2 et 3, 1960.

(10) J. Aubouin, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 3, 1961, *fig.* p. 642.

(*Laboratoire de Géologie appliquée, Faculté des Sciences, 191, rue Saint-Jacques, Paris, 5e.*)

PÉTROGRAPHIE. — *Présence de minéraux variés de néoformation dans les séries salifères du Nord de la Tunisie.* Note (*) de M. **Norbert Crampon**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans le Nord de la Tunisie, des transformations de sédiments préexistants et l'apparition d'une grande variété de minéraux de néoformation, en particulier des feldspaths, conduisent à considérer les formations salifères comme le siège de manifestations épigénétiques à caractère métamorphique.

Un ensemble argilo-gypseux, calcaréo-dolomitique accompagné de roches ophitiques, forme en Tunisie septentrionale aussi bien des massifs de plusieurs kilomètres, que des lames ou des lentilles interstratifiées dans les séries crétacées et éocènes. Ces terrains, souvent cahotiques et rapportés habituellement au Trias, peuvent être désignés par le terme de « formations salifères » qui leur a été aussi attribué, soulignant leur faciès et réservant leur âge.

Ces formations salifères montrent fréquemment des minéraux automorphes, les plus répandus étant les quartz bipyramidés. Des rhomboèdres de dolomite généralement gris ou noirs, peuvent présenter quelquefois une transparence voisine de celle du spath. Il s'y trouve également de nombreux dodécaèdres pentagonaux de pyrite. La dimension de ces cristaux varie de quelques millimètres à près de 10 cm.

Quand les quartz sont limpides, il est facile d'y remarquer à l'œil nu de nombreuses inclusions de la matrice sédimentaire au sein de laquelle ils se sont développés. Parfois même des paillettes brillantes d'oligiste y sont parfaitement visibles. Ce minéral s'étant formé après le dépôt sédimentaire, la formation du quartz apparaît elle-même comme encore postérieure. En lames minces, le caractère pœcilitique des quartz bipyramidés est plus évident encore. Et l'on constate, dans les cas de développement inachevé, que la substitution s'est faite en partant de la périphérie du cristal, toujours remarquablement automorphe, vers le centre incomplètement transformé, la trame sédimentaire y demeurant encore bien visible.

La dolomite présente aussi des inclusions pœcilitiques, souvent plus difficiles à observer, et l'on y note également de l'oligiste. Sombres et craquelés dans les formations argilo-gypseuses, les cristaux sont au contraire d'une limpidité optique dans les fractures traversant les formations salifères.

Les pyritoèdres se développent dans les cargneules, dans certaines dolomies orangées et dans les argilites. Mais le fer apparaît aussi, sous forme de sidérose, substituant et hématisant de nombreuses roches carbonatées, non seulement salifères, mais appartenant aussi aux terrains encaissants (calcaires du Sénonien supérieur ou lacis de filonnets dans les marnes paléocènes).

Une dolomitisation, une ferruginisation et une silicification des sédiments préexistants peuvent être souvent observées dans les formations salifères. En outre, l'envahissement de ces formations par des cristaux automorphes de dolomite, pyrite et quartz manifeste que des transformations épigénétiques y sont fréquentes.

A ces minéraux, souvent signalés, il faut ajouter l'apparition de feldspath, de micas, d'apatite, de tourmaline; bien que moins visible, leur présence n'est pas moins fréquente et connaît une extension régionale importante.

A 200 m à l'Ouest de la gorge entaillant la dorsale djebel Argoub el Ahmar-djebel Sidi Ameur (*Bizerte* et *Menzel Bourguiba* au 1/50 000), les formations salifères présentent une très grande abondance de minéraux néogènes bien visibles à l'œil nu : grands orthoclases blancs maclés Carlsbad restant en relief sur les surfaces d'altération des calcaires dolomitiques, petits losanges noirs d'albite maclée « Roc Tourné », bien visibles sur les fonds blancs de gypse partiellement transformé en anhydrite, paillettes brillantes de chlorites blanches et de phlogopite, résidus d'altération sableux à nombreux micas, quartz bipyramidés clairs et rhomboèdres limpides de dolomite. L'étude microscopique montre une transformation par développement de certains cristaux du fond (dolomite en grands monocristaux), puis apparition des minéraux de néoformation (presque uniquement des orthoclases, quelques albites, des chlorites, des phlogopites). Les quartz, très pœcilitiques, présentent de remarquables exemples de substitution de la matrice sédimentaire.

La fedspathisation peut aboutir à la formation de roches constituées presque uniquement de microcline et d'albite avec quelques micas blancs et parfois un peu de quartz. Un des échantillons possède en particulier les mêmes caractères qu'une roche éruptive grenue leucocrate à silice saturée. Mais en général la feldspathisation est moins poussée et forme souvent des taches isolées dans un fond dolomitique (1).

Les minéraux de néoformation, particulièrement visibles dans les calcaires dolomitiques, se développent également dans les autres faciès du Salifère. Le secteur minier de Bazina (*Hédil* au 1/50 000) montre ainsi des psammites où ont pu être découverts, en lame mince, des petits prismes de tourmaline et de l'apatite aciculaire accompagnant quelques microclines et des plagioclases (albite essentiellement).

Certains échantillons de calcaire beige ou gris de la série salifère, présentent une texture oolitique ou graveleuse (djebel Strafftafa et colline salifère au Sud-Est du djebel Grefa, *Oued Sedjenane* au 1/50 000), en partie recristallisée, mais où des feldspaths apparaissent, même dans les plages encore bien conservées.

Au djebel Ragoubet el Amara, au Sud de Ras el Koranc (*Bizerte* au 1/50 000) des calcaires dolomitiques gris bleuté, bien lités, montrent un fond sédimentaire finement cristallin, avec restes de microfaune (textulaires

probablement); il s'y développe des cristaux automorphes de dolomite, quartz et feldspaths, ces derniers visibles à l'œil nu.

Les observations montrent une constante association et une grande fréquence de ces minéraux de néoformation au sein des formations salifères. L'extension du phénomène dépasse largement le cadre régional étudié jusqu'ici, puisque le massif salifère d'Aïn Draham présente la même feldspathisation dans des brèches avoisinant la carrière du Meridj (*La Calle* au 1/50 000). Le Salifère paraît donc être le siège de tels phénomènes sur une grande étendue (près de 120 km entre Aïn Draham et Bizerte), tant dans la zone de Hédil-Bizerte que dans celle Kroumirie-Mogods, dont fait partie le massif d'Aïn Draham.

Certains de ces minéraux (tourmaline, actinote, oligiste, épidote et pyrite) ont été observées par Ch. Gottis et P. Sainfeld ([2]) qui les citent d'une manière générale dans le Trias en les attribuant à une phase pneumatolytique-hydrothermale et des feldspathisations avaient été découvertes en 1954 par J. Bolze dans les formations salifères de la région de Téboursouk.

Ces néoformations peuvent être rapprochées d'une manière intéressante de manifestations analogues.

En Algérie, par exemple, M. Durand Delga ([3]) décrit des calcaires « métamorphisés » dans le Trias, avec développement d'une phyllite de néogenèse, de micas à caractères de muscovite, et même d'albites en tablettes maclées, sans compter une abondante pyrite.

J. Ravier ([4]) a signalé, de son côté, dans les Pyrénées, deux cas de développement d'orthose de néoformation dans certains calcaires métamorphiques.

Le problème des rapports de ces minéraux avec des roches vertes voisines, est abordé par ces auteurs, qui écartent l'hypothèse d'un métamorphisme de contact. En Tunisie, au Djebel Argoub el Ahmar, le développement des minéraux de néoformation apparaît dans une zone entourant une remarquable extrusion ophitique; mais aucun accroissement de métamorphisme ne peut être constaté à l'approche de l'ophite. D'autres régions, comme le plateau des Hédils, près de Bazina, montrent entre l'aire de répartition de ces minéraux et celle des ophites, une coïncidence qui n'est sans doute pas fortuite. P. Sainfeld ([2]) signale également que ces minéraux apparaissent généralement en bordure de blocs d'ophite. Cependant, des transformations analogues ont été observées dans bien des zones où les ophites n'apparaissent guère ou pas du tout.

Si les rapports entre minéraux de néoformation et ophites ne peuvent être encore précisés, la répartition de ces deux phénomènes présente une liaison essentielle avec le faciès salifère. Les minéraux témoignent d'une transformation certaine, localement plus marquée par la feldspathisation et les phénocristaux automorphes, mais apparaissant souvent comme un phénomène étendu de dolomitisation, de ferruginisation et de silicification, envahissant aussi les séries crétacées et éocènes au point de leur donner

l'aspect même des roches salifères. Cette transformation de caractère métamorphique, comme les venues ophitiques, est un élément significatif dans l'évolution orogénique des chaînes septentrionales de Tunisie.

(*) Séance du 14 juin 1965.

(1) MM. P. BORDET et J. BOLZE ont examiné attentivement les lames minces.

(2) P. SAINFELD, CH. GOTTIS, *Les Gîtes métallifères tunisiens* (*XIX*e *Cong. Géol. Int.*, Alger, 1952; *Monog. régionales*, Tunisie, p. 29).

(3) M. DURAND DELGA, *Étude géologique de l'Ouest de la chaîne Numidique* (*Thèse*, 1955, p. 136 et 137).

(4) J. RAVIER, *Sur la présence d'orthose dans les calcaires secondaires métamorphiques des Pyrénées* (*C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 1951, p. 124 à 126).

(*Laboratoire de Géologie*, 21, *rue d'Assas, Paris*, 6e.)

PÉTROGRAPHIE. — *Sur une coupe synthétique à travers les formations précambriennes de la province de Bamble entre Tvedestrand et le lac Vegar (Norvège méridionale).* Note (*) de M. **Jacques Touret**, transmise par M. Marcel Roubault.

Quatre zones distinctes sont reconnues dans les formations précambriennes de la province de Bamble, entre Tvedestrand et le lac Vegar (Norvège méridionale). Cette coupe fait en outre ressortir l'opposition entre l'ordre structural et le gradient de métamorphisme, posant le problème de la structure réelle de l'ensemble de la série.

Les formations précambriennes qui constituent la côte sud-est de la Norvège comprennent des roches d'origine indubitablement supracrustale (quartzites, amphibolites, gneiss à sillimanite, gneiss à graphite) intimement mêlées à des migmatites et des roches granitiques de types divers. Particulièrement propice à l'étude des phénomènes de granitisation, cette « formation de Bamble » a fait l'objet de nombreux travaux mais son étude systématique n'a été entreprise qu'au cours des dernières années [1]. Ayant étudié une superficie d'environ 1000 km^2 autour du lac Vegar, situé à une vingtaine de kilomètres au Nord de la petite ville de Tvedestrand, à la limite du Bamble et du Telemark, je voudrais présenter une coupe schématique de la région comprise entre le lac Vegar et le Skagerrak au large de Tvedestrand. Compte tenu de la direction remarquablement constante des couches (N 60° E), cette coupe représente valablement la « formation de Bamble » dans le domaine compris entre les villes de Risör et d'Arendal.

Description de la coupe (*fig.* 1). — S'il n'existe pas de différence marquée dans la nature des roches d'origine supracrustale, le niveau de métamorphisme et l'allure des formations granitiques permettent de distinguer quatre zones d'extension inégale, régulièrement disposées du Sud-Est vers le Nord-Ouest.

I. La zone des charnokites, au large de Tvedestrand, comprend essentiellement des roches très sombres à quartz, orthose, plagioclase antiperthitique et hypersthène. Il s'agit des « arendalites » de J. A. W. Bugge [2], particulièrement abondantes dans la région d'Arendal. Ces charnokites passent de façon continue à une zone de transition, les « bordermigmatites » de J. A. W. Bugge [2], dans laquelle les caractères du faciès granulite s'estompent progressivement.

II. La zone des gneiss à cordiérite, qui succède aux charnokites, est de puissance réduite, mais intéressante à plus d'un titre. Elle est caractérisée par des gneiss à cordiérite, parfois à antophyllite, dans lesquels les cristaux de cordiérite peuvent atteindre plusieurs dizaines de centimètres. Elle correspond à un horizon très alumineux, les « couches à aspasiolite » des

anciens auteurs [(3), (4)], que l'on peut suivre tout au long de la côte sud-est de la Norvège et dont l'origine reste assez énigmatique. A partir de cette zone et jusqu'au lac Vegar, le niveau de métamorphisme correspond au faciès amphibolite (sous faciès orthose-sillimanite), encore que les roches soient fréquemment en état de déséquilibre et que de nombreuses rétromorphoses locales, liées aux épisodes cassants ayant affecté la région à diverses reprises, atteignent le faciès amphibolite-épidote ou même schiste vert.

III. Relayant la zone précédente et en parfaite continuité avec elle, la zone des granites interstratifiés occupe la partie centrale de la coupe. Elle contient plusieurs lames granitiques concordantes d'importance variable dont seules les plus importantes ont été représentées. Ces granites,

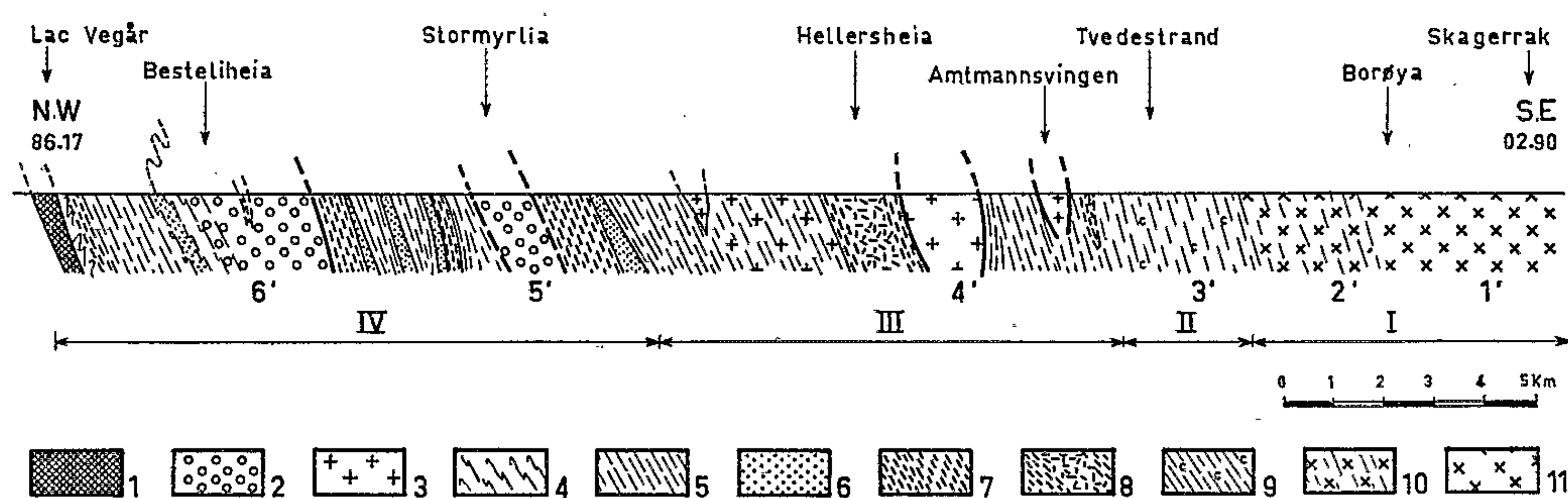


Fig. 1. — Coupe à travers les formations précambriennes du Sud de la Norvège (Province de Bamble), du lac Vegar au large de Tvedestrand.

Légende : 1, brèches et mylonites de la « Grande Brèche »; 2, gneiss œillés, à structure blastomylonitique; 3, « granites » interstratifiés, en général porphyroïdes; 4, migmatites microplissotées (échelle décamétrique ou hectométrique); 5, migmatites rubanées; 6, quartzites; 7, amphibolites; 8, gabbros à olivine (hypérites) passant à des amphibolites; 9, zone où apparaissent les gneiss à cordiérite; 10, faciès charnokitiques de transition; 11, charnokites.

Unités naturelles : 1', charnokites de Boröya (arendalites); 2', « bordermigmatites »; 3', gneiss à cordiérite de Tvedestrand; 4', massif de Holt; 5', massif d'Ubergsmoen; 6', massif de Vegarshei.

I, II, III, IV : *cf.* texte.

Les coordonnées kilométriques des extrémités de la coupe sont celles de la carte topographique de Norvège au 1/50 000, feuilles 1612-IV et 1612-II.

dont le gisement n'est pas sans rappeler le granite de Levang (4), sont souvent porphyroïdes, très potassiques, fréquemment orientés suivant des directions parallèles à celles des formations supracrustales et des migmatites encaissantes.

IV. La zone des gneiss œillés, s'étendant ensuite jusqu'à la « Grande Brèche » qui marque classiquement la limite du Bamble (1), est caractérisée par deux massifs de gneiss œillés, les massifs de Vegarshei et de Gjerstad, qui ont fait l'objet d'études particulières (5). Passant localement

à des faciès charnokitiques comparables à ceux de la zone I, ces gneiss diffèrent essentiellement des granites interstratifiés par une plus grande hétérogénéité des compositions chimiques et minéralogiques, une structure très orientée et surtout des caractères constants de déformation post-cristalline. Ils se distinguent ici, sans ambiguïté, des mylonites plus tardives de la « Grande Brèche », très localisées et fortement rétromorphosées.

Dans les zones I, II et III affleurent d'importants massifs de gabbros à olivine, à caractère localement intrusif, les « hypérites », transformés à leur périphérie en amphibolites et donc antérieurs à la dernière phase de métamorphisme ([1]). Les « hypérites » typiques sont inconnues dans la zone IV mais les amphibolites que l'on y rencontre en abondance présentent souvent des reliques (plagioclases zonés, restes de texture ophitique) qui montrent qu'il s'agit très probablement d'anciennes « hypérites » complètement métamorphisées.

Il apparaît nettement sur la coupe que, dans les zones III et IV, les formations granitiques (granites interstratifiés et gneiss œillés) apparaissent systématiquement au voisinage immédiat des roches basiques, amphibolites ou « hypérites ». Cette liaison a été signalée en d'autres endroits du Sud de la Norvège ([2]) et semble bien exister à l'échelle régionale.

Le problème de la structure d'ensemble de la série de Bamble. — Un problème majeur apparaît lors de l'interprétation de cette coupe. La simplicité structurale qui apparaît sur le terrain est-elle réelle et, dans l'affirmative, où se trouve la base de la série ? En effet, d'après le pendage régulier et très constant vers le Sud-Est, la base structurale de la série se trouve près du lac Vegar et le sommet près de la côte. Or, c'est précisément à cet endroit que se trouvent les formations charnokitiques, donc celles qui ont subi les conditions de métamorphisme les plus intenses. Plusieurs hypothèses ont certes été émises pour expliquer l'apparition du faciès granulite sans faire systématiquement appel à la notion de profondeur (métamorphisme « sec », importance des tensions, etc.). Dans le cas de la formation de Bamble, il est pourtant difficile d'admettre que les charnokites ne soient pas les roches les plus profondes. Outre les indices fournis par les minéraux (mésoperthites, plagioclase antiperthitique, etc.), un argument de poids vient soutenir cette hypothèse : l'analogie des arendalites et de certains faciès de la région de Sogndal Egersund, qui forment le tréfonds de la couche migmatique et dont on connaît au surplus les termes sous-jacents qui ne sont pas migmatitiques mais anorthositiques ([6]).

Par conséquent, il semble logique de supposer que le gradient structural actuellement visible n'est qu'apparent et que la structure réelle est très différente de celle qui est représentée sur la coupe. Plusieurs « modèles » peuvent être envisagés, parmi lesquels celui des plis isoclinaux déversés vers le Nord-Ouest me paraît actuellement le plus vraisemblable, quelques

charnières synclinales ayant localement été reconnues (Nord du village de Vegarshei). Mais les preuves d'ensemble manquent encore, la complexité des déformations à petite échelle rendant les observations bien difficiles. Il est permis d'espérer que les études détaillées actuellement en cours permettront prochainement d'aborder la solution de ce problème qui, outre son importance régionale, présente un intérêt majeur pour la connaissance de la catazone profonde.

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) T. F. W. Barth in T. Sahama, *The Precambrian*, John Wiley and Sons, 1964, p. 46-51.

(2) J. A. W. Bugge, *Norges Geologiske Undersøkelse*, nº 160, 1943, p. 9-145.

(3) A. Scheerer, *Poggendorf's Annal.*, 18, 1846, p. 323.

(4) B. Hofseth, *Norges Geologiske Undersøkelse*, nº 157, 1942, p. 11-45.

(5) J. Touret, *Norges Geologiske Undersøkelse*, nº 215, 1962, p. 120-139 (et *Thèse* en cours).

(6) P. Michot, *Geologische Rundschau*, 46, 1957, p. 147-173.

(*École Nationale Supérieure*
de Géologie appliquée et de Prospection minière,
Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

STRATIGRAPHIE. — *Existence de deux formations détritiques remarquables (conglomérats et flyschs) dans les schistes cristallins antéhouillers du Taillefer (chaîne de Belledonne, Alpes françaises).* Note (*) de M. **Francis Carme**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans le Taillefer central, une formation détritique de type wildflysch, ployée en synclinal, constitue le sommet de la série métamorphique. Elle est associée à des « schistes carburés »; l'ensemble, épais d'au moins 1500 m, a été reconnu sur 20 km de long. Plus à l'Ouest, la base de cette même série est constituée par des « schistes carburés » analogues passant à un flysch à turbidites et laminites avec macro- et microfigures de sédimentation.

Le massif de Taillefer, *sensu lato*, constitue l'extrémité méridionale du rameau interne de la chaîne de Belledonne. Il est en continuité structurale avec le massif de Belledonne *stricto sensu* étudié par P. Bordet ([1]). On peut y distinguer deux zones séparées par un accident majeur subméridien : l'accident de La Pra. La zone occidentale est grossièrement monoclinale, avec un pendage faible (30° en moyenne) Ouest - Nord-Ouest, puis, au Sud de La Morte, Ouest. La zone orientale est plissée; dans le secteur qui nous intéresse ici, la série dessine un vaste synclinal dont la terminaison péri-synclinale Nord est parfaitement visible sur 10 km de long (depuis le haut du versant gauche de la vallée de la Romanche jusque dans la paroi nord de l'Armet).

A. *La série détritique du Taillefer oriental.* — Le cœur de ce synclinal est constitué par un ensemble, épais d'au moins 1500 m, de conglomérats non classés, contenant parfois des blocs dépassant 1 m^3, associés à des « schistes carburés » et à des grauwackes. Cette formation apparaît au lac Fourchu où elle repose, apparemment en concordance, sur une épaisse série de prasinites, de leptinites et de gneiss albitiques issus de la recristallisation partielle d'un ensemble volcanique du type spillite-kératophyre. Elle se développe ensuite largement vers le Sud, jusque dans la vallée d'Entraigues où, sur affleurement isolé, elle a été assimilée à un lambeau de Stéphanien [([2]), ([3])]. Au total cet ensemble a été, jusqu'ici, reconnu sur une longueur de 20 km, avec une largeur de 1 à 3 km et, localement, des coupes subverticales de 1500 m de hauteur.

J'ai distingué, constituant, d'une part le ciment des conglomérats, d'autre part des strates indépendantes, les principaux types pétrographiques suivants, à savoir :

— Des *micaschistes charbonneux* (« *schistes carburés* »). Tendres, de grain très fin, ils sont constitués, d'une part de quartz, d'albite, de chlorite, de biotite et d'un peu de séricite, d'autre part de matière charbonneuse abondante et de pyrite. Ils dérivent manifestement d'un schiste ampélitique.

— Des *micaschistes fins à biotite*. De texture massive, ils sont constitués essentiellement de quartz, et accessoirement d'albite, de biotite et de muscovite en petites paillettes. Ils dérivent vraisemblablement de mélites gréseuses.

— Des *pseudo-gneiss et des pseudo-gneiss amygdalaires.* Ces roches présentent à l'œil nu un aspect de gneiss fins riches en biotite, parfois œillés ou amygdalaires. L'observation au microscope montre de très nombreux plagioclases détritiques de toutes tailles; leur origine volcanique est souvent manifeste. Plus rarement, on observe des traînées et des amendes de quartz largement cristallisé. Le quartz, l'albite, la biotite en petites paillettes fraîches, la muscovite à structure « musculaire » et le grenat constituent le fond de la roche. L'ilménite, altérée en leucoxène, est remarquablement abondante, tandis que la matière charbonneuse est très rare. Les amygdales sont constituées par un assemblage de quartz et d'albite riche en pyrite, calcite, séricite, chlorite et apatite; tous les intermédiaires existent entre ces amygdales et les galets peu laminés de kératophyre. Il est clair que ces roches dérivent de grauwackes micro-bréchiques constitués de débris, non usés et non classés, d'origine essentiellement volcanique.

Les galets proprement dits peuvent, quant à eux, être classés en cinq catégories :

— Des « *galets mous* » *de* « *schistes carburés* ». On ne les observe que dans des zones très peu laminées; ils se présentent sous forme de petites lentilles aplaties à contours nets dans les grauwackes micro-bréchiques.

— Des *galets de quartz.* Ils ne dépassent pas quelques centimètres.

— Des *galets microgrenus.* Leur taille atteint 10 cm. On reconnaît, essentiellement grâce à leurs phénocristaux de plagioclase, les kératophyres et les granophyres albitiques largement développés à la base de la série sous-jacente.

— Des *galets et blocs de granite.* Ils peuvent atteindre 1 m^3. De prime abord la texture du granite semble peu perturbée; celui-ci a cependant acquis une orientation fruste par applatissement dans le plan du litage. Par contre, l'observation au microscope montre des transformations profondes : les feldspaths sont remplacés par une association fine d'albite, de quartz et de séricite, le quartz est recristallisé en puzzle, la biotite, tordue et déchiquetée, est régénérée en petites paillettes.

— Des *galets et blocs de migmatite à texture nébulitique et de gneiss rubanés.* Ils n'atteignent pas la taille des blocs de granite. Ils ont subi des transformations analogues.

Sur le versant sud du Taillefer, dans le flanc occidental du synclinal, on peut reconstituer, dans ses grandes lignes, la succession lithologique; à savoir, de bas en haut :

— Grauwackes microbréchiques et conglomérats à galets de quartz et de kératophyre ne dépassant pas 2 ou 3 cm.

— Schistes ampélitiques : leur épaisseur est de l'ordre de 200 m.

— Série rythmique constituée par des pélites et des grauwackes fins, des grauwackes microbréchiques, des conglomérats non classés à ciment de grauwackes microbréchiques et blocs parfois anguleux, atteignant 10 cm, d'origine à la fois volcanique et granitique ou gneissique.

Dans le flanc oriental du synclinal, la série est, pour des raisons tectoniques, beaucoup moins complète. Elle affleure cependant largement dans la paroie nord de l'Armet; le caractère rythmique de la sédimentation y est moins net, les strates à granulométrie fine disparaissent; par contre, la taille des blocs augmente considérablement et atteint localement le mètre cube.

L'évolution dans le temps de cet ensemble paraît claire (du moins dans le flanc occidental du synclinal). Au-dessus d'une série presque uniquement volcanique, l'apparition de la sédimentation détritique est très brutale; cependant, d'une part seule la série inférieure est remaniée, d'autre part

les galets restent petits et le caractère rythmique de la sédimentation peu marqué. Puis vient une phase de « repos » quasi absolue; la disparition totale du volcanisme y est remarquable. Enfin, la deuxième phase de sédimentation détritique traduit l'érosion violente d'un socle; les rythmes très marqués, l'absence totale de classement et la faible usure des éléments dans les strates grossières, lui donnent les caractères d'un wildflysch.

De nombreuses formations conglomératiques ont été signalées dans les massifs cristallins externes. Nous ne citerons ici que la découverte récente de P. Lefort [4]. Celui-ci a décrit, sur le revers sud-ouest du massif du Pelvoux, un conglomérat, épais de 500 m, formant une bande de 7 km, orientée Sud-Est - Nord-Ouest. Malgré une solution de continuité de 20 km, dans l'état actuel de nos travaux respectifs, la similitude absolue des éléments de ces deux conglomérats et l'analogie très poussée des séries encaissantes, rendent plus que probable, compte tenu de leur exceptionnel développement, l'équivalence de ces deux formations.

B. *La série à turbidites du Taillefer Occidental.* — A l'Ouest de l'accident de la Pra, j'ai distingué, à la latitude du mont Tabor, les ensembles suivants, de haut en bas :

— les amphibolites et les roches éruptives basiques du groupe Tabor-Chamrousse [5];
— une série assez peu recristallisée d'albitophyres contenant des sills de granophyre : le groupe de Rioupéroux [5];
— une série d'albitophyres particulièrement peu recristallisés et de « schistes carburés »;
— une série de « schistes carburés » identiques à ceux que j'ai décrits précédemment.

Ces schistes charbonneux sont associés localement à des bancs de grauwackes constituant des formations rythmiques de type flysch; celles-ci sont parfois remarquablement épargnées par le laminage et les recristallisations. Dans les cas les plus typiques, j'ai pu distinguer :

— Des bancs, épais de 1 à 2 m, de grauwackes microbréchiques de composition identique à ceux que j'ai décrits précédemment, mais moins laminés. L'hétérométrie et la fraîcheur des éléments, le granoclassement vertical et l'absence de litage confèrent à ces strates un caractère de turbidite très marqué.

— Des bancs, épais de 2 à 20 cm, de grain plus fin : ce sont typiquement des laminites I au sens de A. Lombard [6]. Elles sont granoclassées. J'ai pu localement y observer : à la base des figures d'érosion et de « slumping » exceptionnellement nettes, et au sommet des laminites II [6] montrant une gamme complète de microfigures de sédimentation « micro-slumping », micro-stratification entrecroisée, « micro-ripples marks », « convolute laminations ».

Dans une Note précédente [5] j'ai indiqué l'importance, dans la série antéhouillère de cette région, des formations volcaniques. Dans le Taillefer, cette série se complète donc par des formations détritiques également bien définies. Les rapports organiques entre ces divers ensembles ne pourront être valablement envisagés qu'au sein d'un essai de synthèse structurale

dans un cadre plus vaste. Par contre, en l'état actuel des choses, le Taillefer apparaît comme un secteur privilégié dont l'étude est un point de départ précieux pour tenter de reconstituer l'histoire de la série dans des zones moins épargnées par le métamorphisme et l'orogenèse.

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) P. Bordet, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 434.
(2) Llopis Llado, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 1951, p. 254.
(3) Debelmas et Lory, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 1952, p. 278.
(4) P. Lefort, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4097.
(5) F. Carme, *Comptes rendus*, 260, 1963, p. 6401.
(6) A. Lombard, *Eclogæ geologicæ helvetiæ*, 56, nº 2, 1963, p. 481.

(*Laboratoire de Géologie*, 33, *rue Saint-Leu*, *Amiens*, *Somme*.)

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Sur le champ magnétique terrestre au Pliocène d'après l'étude paléomagnétique du massif volcanique du Mézenc (Velay).* Note (*) de M. **Michel Prévot**, présentée par M. Jean Coulomb.

L'étude magnétique avec désaimantation par champs alternatifs d'environ 300 échantillons de roches volcaniques a permis de mettre en évidence de nombreuses inversions successives (4 pour le moins). Le pôle géomagnétique virtuel a pour coordonnées 83° de latitude Nord et 96°30′ de longitude Est.

Les épanchements volcaniques du Mézenc sont considérés comme essentiellement pliocènes. En effet, les sables à Mastodontes des environs du Puy, datés du Villafranchien [1], contiennent des galets de toutes les roches volcaniques du Mézenc à l'exception des basaltes des plateaux β_0 [2]. Par ailleurs, le gisement de lignite de l'Aubépin, intercalé dans les coulées les plus inférieures, est daté du Pontien ou de la limite miocène-pliocène [3]. Les coulées du Mézenc seraient donc dans leur majeure partie postmiocènes et antévillafranchiennes.

L'échantillonnage a porté sur des basaltes, des trachytes, des phonolites et des argiles rouges intercalées entre deux coulées. Trois prélèvements orientés au moins ont été effectués dans chaque formation. L'étude magnétique des échantillons a comporté la détermination de leur viscosité magnétique par retournement dans le champ magnétique terrestre [[4], p. 31] leur désaimantation par champs alternatifs [5] et dans certains cas leur analyse thermique.

L'indice de viscosité, c'est-à-dire le rapport de l'A. R. V. (aimantation rémanente visqueuse) acquise en 15 jours dans le champ magnétique terrestre à l'aimantation rémanente stable, est souvent voisin de 10 % mais varie dans une même coulée d'un échantillon à l'autre (par exemple dans l'une des coulées étudiées il varie de 7 à 42 %).

L'analyse thermique d'un échantillon par la méthode des doubles chauffes successives [[4], p. 45] nous a montré que l'aimantation naturelle était la somme d'aimantations rémanentes dont l'inclinaison (I) et la déclinaison (D) magnétiques différaient pour chaque intervalle de température θ. Les températures de relaxation sont groupées entre 56 et 200°, puis entre 300 et 530°.

θ.	I.	D.
530 — 427°	+69°	57° W
427 — 300°	−66	121 E
200 — 150°	+73	159 E
150 — 100°	−56	90 W
100 — 56°	−68	127 E

Comme l'échantillon avait été préalablement soumis à un champ alternatif de 500 Oe il s'agit d'aimantations thermorémanentes partielles.

Les transformations minéralogiques dues au réchauffement ne débutent qu'à 250°; au-dessous de cette température l'aimantation détruite dans chaque intervalle θ est égale à l'aimantation apparue dans le même intervalle lors du refroidissement initial. Il semble donc que ce bloc de laves se soit retourné plusieurs fois au cours de son refroidissement.

L'analyse par champs alternatifs de tous les échantillons a permis de déterminer dans chaque cas ou presque le sens de l'A. T. R. (aimantation thermorémanente) de la coulée mais dans 60 % des cas seulement, sa direction. L'analyse des trachytes et surtout des phonolites s'est révélée très délicate en raison de la faiblesse de l'aimantation naturelle et de son peu de dureté vis-à-vis des champs alternatifs.

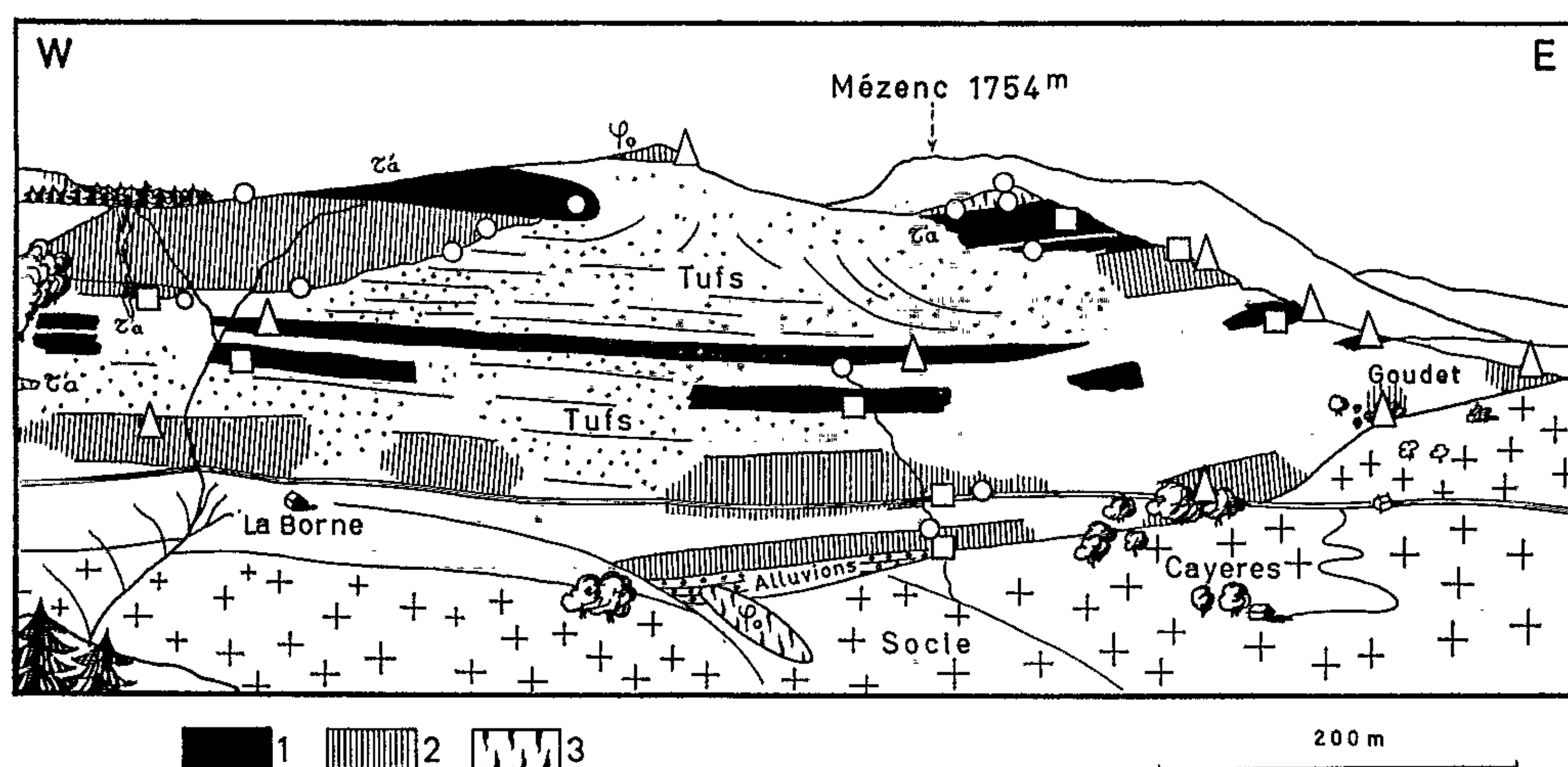


Fig. 1. — Représentation paléomagnétique du versant sud des Rochers de Cuzet. L'emplacement des prélèvements est indiqué par un cercle (1 échantillon), un carré (2 échantillons) ou un triangle (3 échantillons); 1, affleurement inverse; 2, affleurement direct; 3, affleurement d'aimantation non déterminée.

Le prélèvement de nombreux échantillons en un lieu donné selon plusieurs verticales (*fig.* 1), permet de dresser des coupes paléomagnétiques de la série volcanique. L'exemple choisi montre le remblaiement d'une vallée pré-éruptive par des coulées directes venant du Nord-Est. Ensuite se sont succédés des épanchements d'aimantation inverse ou directe. La figure 2 montre cinq coupes paléomagnétiques établies de la même manière. Les coupes I et II intéressent le mont Mézenc et son soubassement; les suivantes, distantes les unes des autres de quelques kilomètres, représentent les plateaux basaltiques environnants. Il apparaît que les inversions furent nombreuses à cette époque : on en compte en effet 4 ou 5 selon une même verticale comme le montre la coupe II où l'inversion terminale (phonolite du Mézenc) est mal caractérisée : la plupart des échantillons correspondants étaient foudroyés, deux d'entre eux portaient une A. R. N. (aimantation rémanente naturelle) inverse mais douce (A. T. R.?). L'âge exact de ces inversions ne peut être établi.

On notera cependant que la base de la série de l'Aubépin, datée du miocène supérieur ([3]), est à aimantation directe.

La direction moyenne d'aimantation des 76 coulées dont l'A. T. R. a pu être définie précisément est $I = 63°$, $D = 10°E$ avec $k = 17$ et $\alpha_{95} = 4°$. Les prélèvements sont répartis sur une surface de coordonnées $\theta = 44° 55' N \pm 02'$, $\Phi = 4° 10' E \pm 05'$. Les coordonnées du pôle géomagnétique virtuel correspondant sont $\theta' = 83° N$, $\Phi' = 96° 30' E$ alors que $\delta p = 5°$ et $\delta m = 6° 30'$.

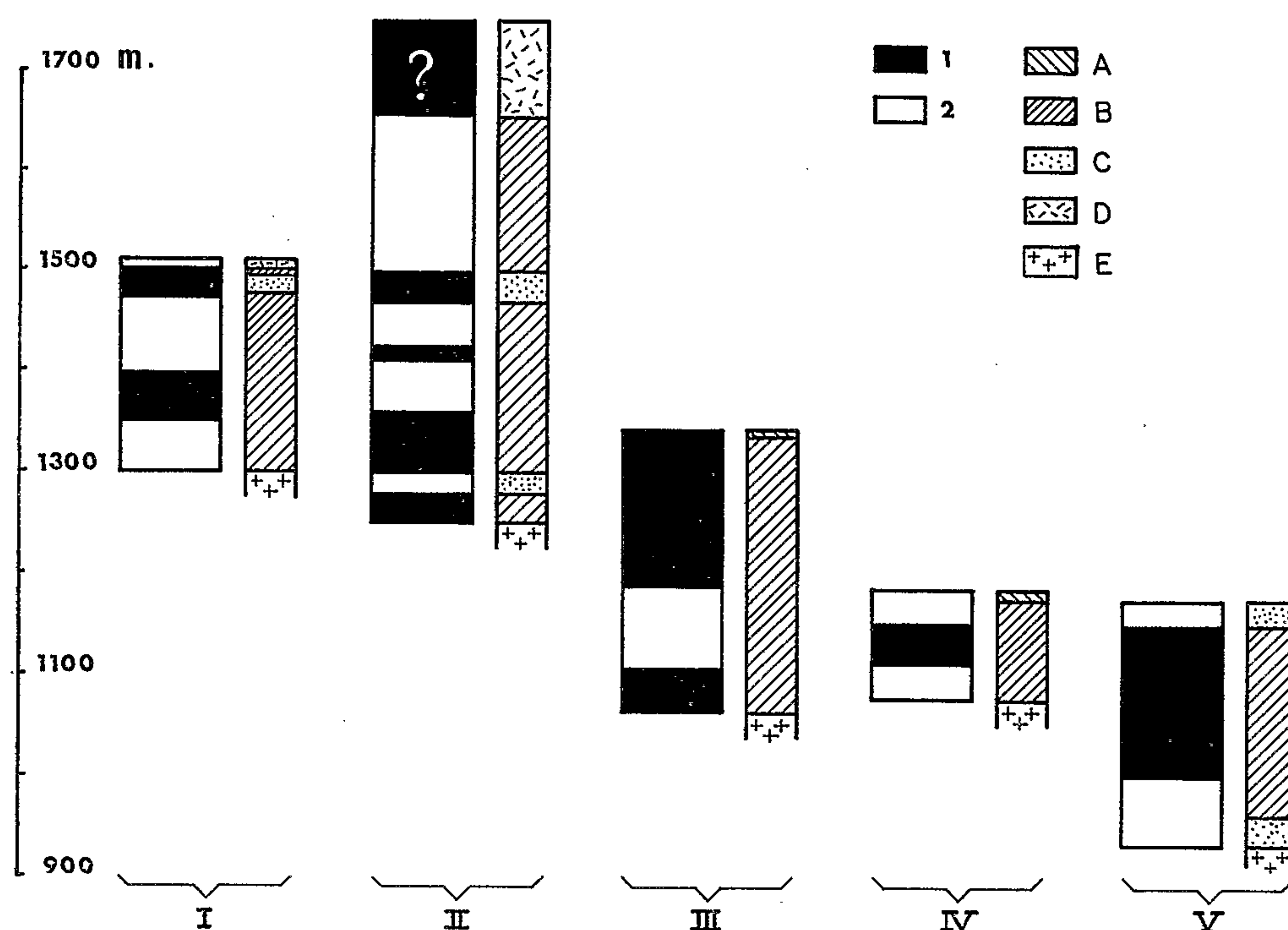


Fig. 2. — Coupes paléomagnétiques et pétrographiques comparées du versant sud des Rochers de Cuzet (I), du cirque des Boutières (II), de la Gazeille (III), de l'Aubépin (IV), et de Saint-Clément (V). Légende paléomagnétique : 1, formation inverse; 2, formation directe. Légende pétrographique (d'après la carte géologique, modifiée) : A, basalte β_0; B, autres basaltes (et andési-labradorites); C, trachyte; D, phonolite; E, socle.

Conclusion. — Les inversions du champ magnétique terrestre semblent nombreuses au cours du Pliocène. Ce résultat, différent de ceux déduits jusqu'à présent de l'étude de roches volcaniques pliocènes, est en accord avec les conclusions que Khramov ([6]) a tiré de l'analyse de sédiments du même âge.

(*) Séance du 14 juin 1965.

(1) P. Bout, *Thèse*, Paris, 1960.
(2) M. Boule, *Thèse*, Paris, 1892.
(3) P. Grangeon, *Rev. Sc. nat. Auv.*, 18, fasc. 1 à 4, 1952.
(4) E. Thellier et O. Thellier, *Ann. Inst. Phys. du Globe*, Paris, 15, 1959, p. 285.
(5) E. Thellier et F. Rimbert, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1399.
(6) *Gostoptechizdat*, Leningrad, 1958.

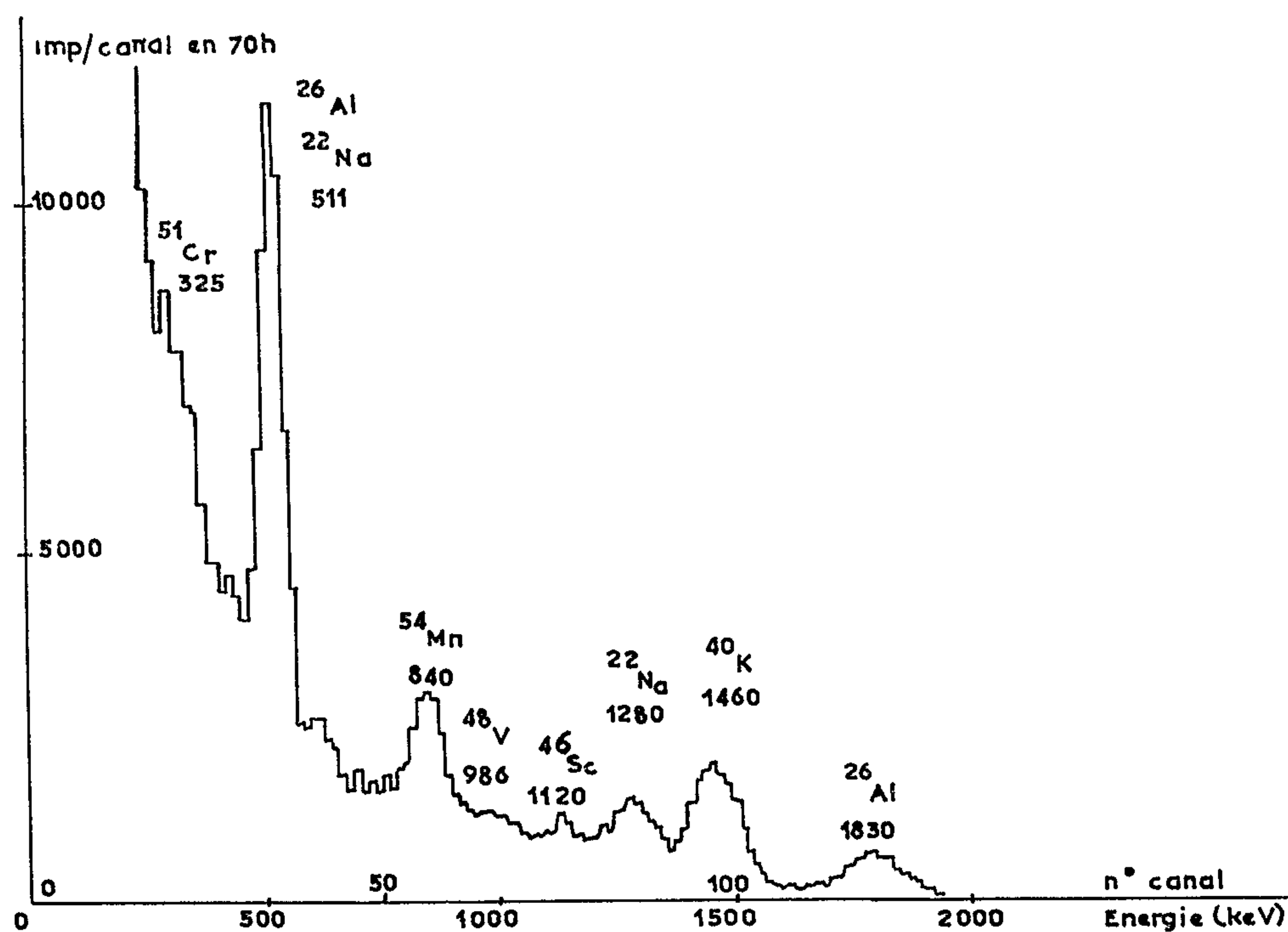
(*Institut de Physique du Globe*
191, *rue Saint-Jacques, Paris*, 5e.)

MÉTÉORITES. — *La radioactivité de la météorite Granès (chute du 13 novembre 1964) mesurée par spectrométrie γ.* Note (*) de MM. **Daniel Nordemann**, **Jacques Tobailem** et Mlle **Michèle Schineizer**, transmise par M. Francis Perrin.

Les activités d'émetteurs γ présents dans un échantillon de 1,186 kg de la météorite de pierre Granès (Aude) ont été déterminées par spectrométrie γ quantitative à faible mouvement propre.

Le 13 novembre 1964, vers 17 h, une météorite de pierre (chondrite) est tombée dans la commune de Granès, près de Quillan (Aude). La masse totale récupérée, en plusieurs fragments, est de l'ordre de 9 kg.

Grâce à M. Rémy de la Faculté des Sciences de Montpellier, un fragment de 1,186 kg a pu parvenir dans notre laboratoire, sept jours seulement



Spectre γ de la météorite Granès
(Chute du 13 novembre 1964, mesure de 70 h, commencée le 20 novembre 1964, sur un échantillon de 1186 g placé sur un cristal scintillateur NaI(Tl) de 10 × 8 cm; réglage : 15 keV/canal).

après la chute. Des mesures non destructives de spectrométrie γ à haute sensibilité ont été immédiatement entreprises.

De telles mesures nous ont déjà permis de détecter et de doser les principaux radioéléments émetteurs γ produits dans les météorites par l'action du rayonnement cosmique [(1), (2)].

L'échantillon a été mesuré pendant quatre mois, par intervalles de 10 h, afin de mettre en évidence la décroissance des éléments radioactifs à vie courte. La figure montre un des premiers spectrogrammes obtenus. La présence d'aluminium 26, sodium 22, manganèse 54, scandium 46 et potassium 40 est nettement mise en évidence par leurs pics photoélectriques caractéristiques.

D'autres émetteurs, de plus courtes périodes, manganèse 52, vanadium 48, chrome 51, cobalt 58, cobalt 56 sont détectés par l'analyse de la décroissance des taux de comptage dans les différentes bandes d'énergie. Ce procédé permet de séparer dans les pics photoélectriques, les contributions des émetteurs dont les périodes sont suffisamment courtes pour présenter une décroissance appréciable pendant la durée des mesures.

Ces déterminations sont quantitatives grâce à l'étalonnage de l'installation dans les conditions des mesures. Cet étalonnage a été effectué au moyen de sources calibrées de mercure 203, manganèse 54, cobalt 60 et potassium 40, réparties dans des maquettes de fer en poudre simulant la forme et la densité électronique de l'échantillon.

Les résultats de l'ensemble des mesures sont contenus dans le tableau suivant :

Émetteurs.	Périodes.	Activités (dpm.kg^{-1}).	Principaux modes de formation.
^{52}Mn....	5,6 jours	6 ± 6	^{56}Fe(p, 2p 3n) ^{52}Mn; ^{54}Fe(p, 2pn) ^{52}Mn
^{48}V........	16,1 »	17 ± 6	^{56}Fe(p, 4p 5n) ^{48}V
^{51}Cr.......	27,8 »	79 ± 25	^{56}Fe(p, 3p 3n) ^{51}Cr
^{58}Co.......	71,3 »	20 ± 5	^{58}Ni (n, p) ^{58}Co
^{56}Co.......	73,3 »		^{56}Fe(p, n) ^{56}Co
^{46}Sc.......	84,0 »	5,5 ± 2	^{56}Fe(p, 6p 5n) ^{46}Sc
^{54}Mn.......	313,5 »	50 ± 7	^{54}Fe (n, p) ^{54}Mn; ^{56}Fe (n, p2n) ^{54}Mn
^{22}Na.......	2,58 ans	65 ± 10	^{28}Si(p, 4p 3n) ^{22}Na
^{26}Al.......	7,38.10^5 »	81 ± 10	^{28}Si(p, 2pn) ^{26}Al; ^{56}Fe(p, 14p 17n) ^{26}Al
^{40}K........	1,27.10^9 »	1565 ± 75	Nucléosynthèse; ^{56}Fe(p, 8p 9n) ^{40}K; ^{40}Ca(p, n) ^{40}K

Le radioélément ^{52}Mn mesuré dans la météorite Granès au cours de ce travail n'avait pas encore été détecté dans les météorites, étant donné sa courte période (5,6 jours) et les délais séparant la chute et les analyses. Son taux d'activité peut fournir des informations sur le passé récent de l'exposition au rayonnement cosmique de la météorite.

Les sections efficaces de formation du manganèse 52 et du manganèse 54 à partir du fer ont été déterminées dans différentes conditions d'irradiation; leur rapport en fonction de l'énergie des protons est : 0,39 à 730 MeV

d'après Honda et Lal [3] et 0,50; 0,30; 0,37 et 0,37, respectivement à 800, 1500, 2 200 et 2 900 MeV d'après Rayudu [4]. Ces valeurs impliquent qu'on devrait s'attendre à trouver une activité en manganèse 52 au moins égale au tiers environ de celle du manganèse 54, dans le cas d'une irradiation uniforme avant la chute de la météorite. Or, nous trouvons un rapport d'activité $^{52}Mn/^{54}Mn$ égal à $0,12 \pm 0,12$. Il semble donc que la météorite Granès ait été irradiée moins fortement pendant les quelques jours qui précédèrent sa chute.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) D. Nordemann et J. Tobailem, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3581.
(2) J. Tobailem et D. Nordemann, *Geochimica et Cosmochimica Acta* (sous presse).
(3) M. Honda et D. Lal, *Nucl. Physics*, 51, 1964, p. 363.
(4) G.V.S. Rayudu, *Canadian Journal of Chemistry* (sous presse).

(*Centre d'Études nucléaires de Saclay,*
Service d'Électronique physique,
et *Centre des Faibles radioactivités du C.N.R.S.,*
Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence des fixateurs sur le comportement du nucléole végétal aux imprégnations argentiques.* Note (*) de M. **Démètre Grégoire Constantinesco**, Mmes **Marie Retezeanu**, **Rodica Oteleanu** et **Marguerite Constantinesco**, transmise par M. René Souèges.

Les aspects structuraux des nucléoles des racines de *Triticum vulgare* Vill., *Allium Cepa* L. et *Vicia faba* L. mis en évidence à l'aide des imprégnations argentiques, varient presque d'un fixateur à l'autre et ils sont aussi influencés par la température de fixation et par le pH du fixateur. Ces faits expliquent ainsi la diversité structurale attribuée par certains auteurs à cet organite nucléaire.

Dans une Note précédente [1] nous avons démontré que le matériel nucléolaire argentophile des racines d'oignon et de fève est de nature ribonucléique. De même, nos études nous ont appris qu'il y a une ressemblance frappante entre la structure du nucléole végétal révélée par notre procédé d'imprégnation argentique [2] et celle obtenue par la coloration à l'azur B [3].

A la suite de ces données, il nous a paru intéressant de poursuivre à l'aide de notre technique sur des pointes radiculaires de *Triticum vulgare, Allium Cepa* et *Vicia faba*, l'influence d'un certain nombre de fixateurs sur la structure du nucléole.

Les fixateurs expérimentés ont été choisis surtout parmi ceux utilisés ces vingt dernières années par la plupart des auteurs qui ont étudié la structure du nucléole.

Parallèlement à l'étude de l'influence des fixateurs sur la structure du nucléole, nous avons aussi poursuivi l'influence de la température de fixation; dans ce but les fixations ont été effectuées à 5 et $20^{\circ} \pm 2^{\circ}$C.

Résultats. — Sans présenter les détails de nos observations, nous nous bornerons à indiquer dans ce travail les données principales acquises.

L'emploi de la solution d'acide osmique tamponnée et de la solution d'acide osmique à 1 et 2 % ne révèle que rarement et seulement dans les nucléoles des noyaux au repos et à l'interphase, la présence de quelques filaments argentophiles.

Le fixateur de Helly permet d'observer dans le nucléole, mais pas sur les chromosomes, la présence de nombreuses granulations argentophiles, de petite taille, à condition qu'on réussisse à éliminer, par lavage des racines fixées, toute trace du bichlorure de mercure. Dans le cas contraire, il se forme pendant les opérations subséquentes du chlorure d'argent et ensuite des précipités d'argent réduit, de dimensions variables, répandus en désordre dans toute la cellule, empêchant ainsi l'observation précise des granulations nucléolaires. Souvent à l'intérieur des vacuoles des nucléoles des racines de fève, fixées par ce liquide, on observe quelques granulations noires d'argent réduit.

Les fixateurs à base d'acide picrique et spécialement le mélange de Bouin conservent bien, seulement les éléments argentophiles nucléolaires, mais pas ceux chromosomiques.

Les liquides du type Navachine (Karpetschenko) se sont avérés de bons fixateurs si leur concentration en acide acétique ne dépasse pas 7 à 8 %;

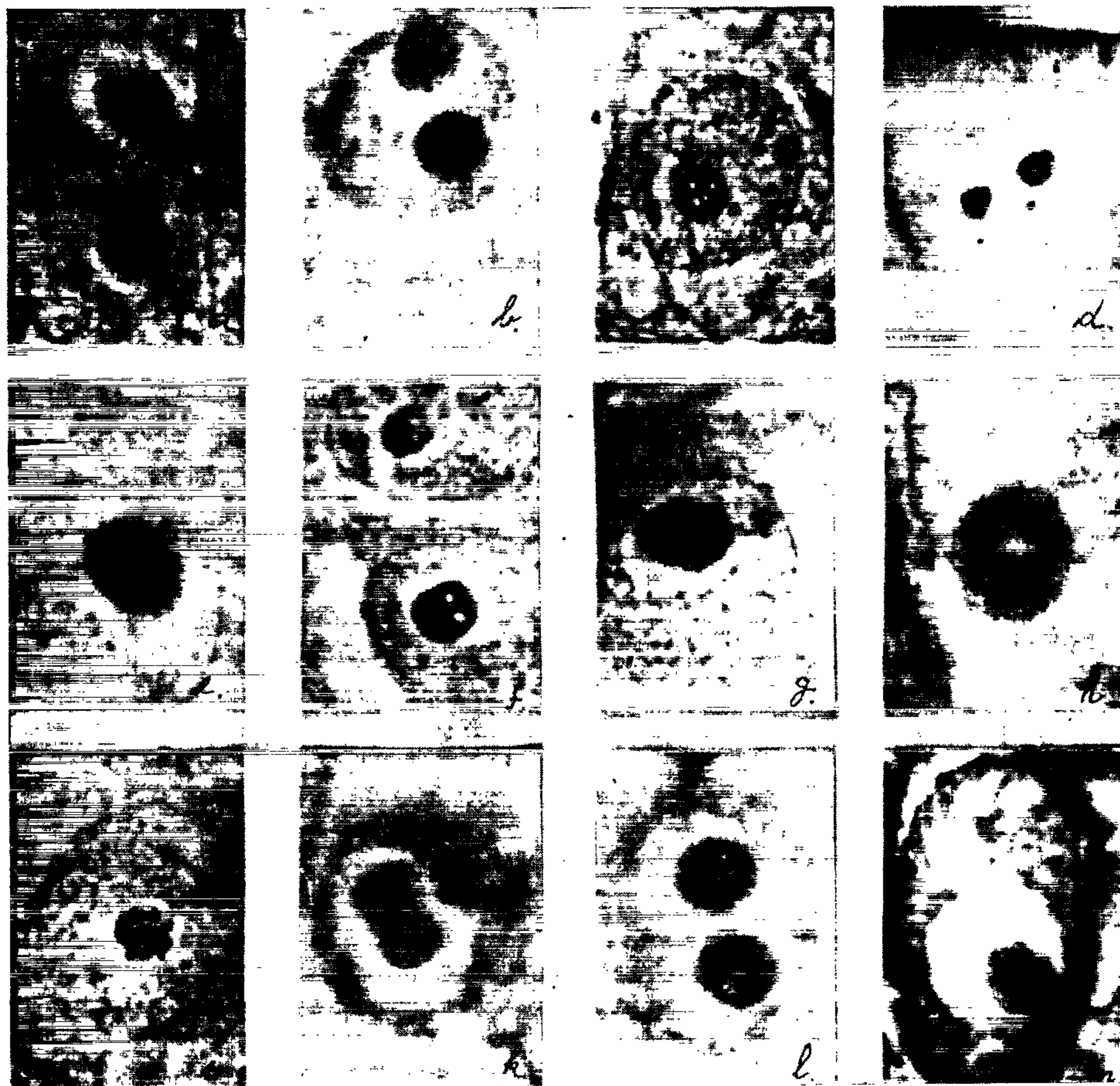


Fig. *a* à *m*.

Microphotographies des images nucléolaires observées dans les racines de blé (*a* - *d*), d'oignons (*e* - *h*) et de fève (*i* - *m*) fixées par diverses liquides. *a*, Estable-Sotelo additionné de nitrate de cobalt; *b*, nitrate de cobalt-formol-eau distillée (pH 5); *c*, id. 2 (pH 7); *d*, nitrate d'uronyle-eau distillée; *e*, Navachine contenant 7 % acide acétique; *f*, Navachine contenant 27 % d'acide acétique; *g*, alcool acétique; *h*, Estable-Sotelo additionné de nitrate de cobalt et d'acide acétique; *i*, Estable-Sotelo additionné de nitrate de cobalt; *k* et *l*, Randolph (« Craf »); *m*, La Cour.

par contre les concentrations supérieures produisent la dissolution partielle du matériel nucléolaire argentophile, ainsi que la vacuolisation du nucléole. Au fur et à mesure que la quantité d'acide acétique du fixateur baisse et celle du formol augmente — la concentration en acide chromique restant constante —, on observe que les granulations nucléolaires deviennent de plus en plus nombreuses et petites; on constate aussi, dans ces conditions,

que les éléments argentophiles chromosomiques, à l'état soit de grosses granulations, soit de courts filaments, apparaissent de plus en plus nettement et dans toutes les phases mitotiques. Notons que l'addition au liquide de Navachine soit de l'acide picrique, soit de nitrate ou d'acétate d'uranyle renforce ses qualités de fixateur pour les éléments argentophiles nucléolaires et chromosomiques.

Précisons que Fabbri ([4]) étudiant à l'aide du procédé Unna-Pappenheim le nucléole de *Psilotum nudum* a aussi souligné que le liquide de Karpetschenko conserve les acides ribonucléiques.

L'emploi des fixateurs de Billing et de Randolph (« Craf ») — qui sont aussi des mélanges en proportions variables d'acide acétique, d'acide chromique et de formol — nous a montré la présence des éléments argentophiles nucléolaires et chromosomiques.

Le fixateur 2 BD de La Cour assure la conservation des éléments nucléolaires et chromosomiques, mais il fixe aussi d'autres éléments argentophiles cytoplasmiques.

Le même fixateur, mais additionné de saponine — utilisé par Rodkiewicz ([5]) pour l'étude de la structure du nucléole végétal — s'est montré impropre pour nos recherches.

L'examen microscopique des racines fixées par l'alcool formol acétique et par l'alcool acétique nous a démontré que ces mélanges conservent non seulement les granulations argentophiles nucléolaires, mais aussi les granulations cytoplasmiques. Chez l'Oignon on observe à l'intérieur du nucléole la présence de grosses et de petites granulations argentophiles.

Enfin, la solution de formol, utilisée spécialement par Estable-Sotelo pour mettre en évidence la présence du nucléolonema à l'aide de l'alun de fer et du ferricyanure de potassium nous a permis de constater qu'elle favorise l'imprégnation forte du nucléole, empêchant ainsi l'observation de sa structure.

Nos recherches concernant l'influence de la température de fixation sur le comportement du nucléole aux imprégnations argentiques nous ont conduits à la conclusion que, aux températures basses, les mélanges expérimentés fixent mieux les éléments nucléolaires et chromosomiques et la vacuolisation du nucléole est plus réduite.

De même nos études ont démontré que par ajustement des fixateurs acides aux pH compris entre 3 et 4 on aboutit à des résultats plus nets, plus fidèles.

De l'analyse de toutes ces données il résulte que, pour la même espèce, les aspects structuraux du nucléole végétal, mis en évidence par notre procédé d'imprégnation argentique, sont en fonction de la nature chimique du fixateur, de son pH ainsi que la température de fixation. Précisons encore que même les formes et la taille des éléments argentophiles nucléolaires et chromosomiques diffèrent presque d'un groupe de fixateurs à l'autre.

Grassé, à la suite de ses remarquables études sur l'ultrastructure des chromosomes, est arrivé à la conclusion que « nous ne savons pas fixer correctement les chromosomes » ([6]); nous estimons, à la suite des résultats ci-dessus décrits, que nous ne savons pas fixer correctement le nucléole. Dans l'état actuel de nos connaissances sur cet organite, il est nécessaire de disposer d'un fixateur qui nous permette de préciser non seulement la structure réelle du nucléole, mais aussi d'élucider s'il y a ou non des relations de parenté entre les éléments argentophiles nucléolaires et ceux chromosomiques. Nous reviendrons sur ce problème dans une prochaine publication.

(*) Séance du 9 juin 1965.

([1]) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3813.
([2]) D. Gr. Constantinesco, *Acad. Roum. Bull.*, sect. Sc., 23, n° 6, 1940, p. 1.
([3]) H. M. Flax et M. Himes, *Physiol. Zool.*, 25, 1952, p. 297.
([4]) F. Fabbri, *Caryologia*, 13, 1960, p. 297.
([5]) B. Rodkiewicz, *Exp. Cell. Res.*, 18, 1959, p. 407.
([6]) P.-P. Grassé, *Exposés actuels de Biologie cellulaire*, Masson, Paris, 1959, p. 83.

(*Institut de Recherches pharmaceutiques, rue Av. Sănătescu, 48, Bucarest, Roumanie.*)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *La notion de replum et la morphologie du carpelle.* Note (*) de M. **Michel Guédès**, transmise par M. René Souèges.

Le terme de replum, employé chez les Crucifères pour désigner la région placentaire munie de deux faisceaux mixtes opposés à orientation inverse, peut être appliqué à d'autres carpelles, même isolés, dont la paroi présente des replis semblables à ceux grâce auxquels on explique la disposition rencontrée chez les Crucifères. Le gynécée de ces dernières apparaît beaucoup moins particulier que certains ne l'ont cru.

Le terme de *replum* est souvent employé, dans le cas du gynécée des Crucifères, pour désigner la fausse cloison, ou *septum*. Il est préférable de le réserver pour nommer l'armature carpellaire qui porte les quatre rangées d'ovules et le septum ([1]). Il y a dans ce cas deux replums (antéro-postérieurs) et un septum.

On sait ([2]) que chaque replum correspond en fait à l'union de deux régions carpellaires submarginales munies de deux faisceaux parallèles (un pariétal proximal et un placentaire distal). Ces marges sont repliées (*fig.* 12) le long d'une ligne située entre le pariétal et le placentaire, de telle façon que ces deux faisceaux se trouvent opposés l'un à l'autre et inversement orientés. De plus, les deux pariétaux appartenant aux deux carpelles adjacents sont unis en un « faisceau du replum » bivalent et les deux placentaires en un faisceau placentaire également bivalent. Les portions distales des carpelles sont « disséquées » en téguments ovulaires, enfin la surface externe de chaque paroi carpellaire produit dans sa région un peu distale par rapport à la ligne de reploiement (donc se trouvant à l'intérieur de la cavité du gynécée) une protubérance, formée principalement de tissu conducteur. Il se forme ainsi quatre *lames septales*. Chacune est unie (congénitalement) à la lame adjacente, formant un *hémi-septum* qui se soude (post-génitalement) à son homologue produit par l'autre replum. L'ensemble des quatre lames constitue le septum.

L'existence de deux faisceaux inversés dans le replum de ce gynécée par ailleurs à placentation pariétale est connue depuis Gerber ([3]). Cet auteur pensa que le phénomène nécessitait l'intervention de six carpelles pour expliquer la morphologie de ce gynécée. C'est aussi cette disposition anatomique qui poussa Eames et Wilson ([1]) et Puri ([4]) à admettre l'existence de quatre carpelles, chaque couple de faisceaux d'un replum correspondant à un carpelle médian. Cette hypothèse a d'ailleurs été abandonnée par Puri ([5]). On sait que bien d'autres théories ont été émises ([2]), mais elles ne reposent pas spécialement sur les faits anatomiques en question ici.

L'interprétation que nous avons proposée, qui est celle de Čelakovský, appuyée sur l'étude de divers cas tératologiques montrant tous les intermédiaires entre la disposition normale et la séparation de deux carpelles, perdant ou non leurs placentaires et montrant la transformation de leurs

deux rangées d'ovules en deux simples languettes distales de la paroi carpellaire, conduit à penser que le carpelle de Crucifères est beaucoup moins particulier qu'on ne le pense souvent. Les faits observés se rencontrent un peu partout, en particulier la signification attribuée aux téguments ovulaires semble très générale.

Le fait particulier est le reploiement brusque qui rend les faisceaux, pariétal et placentaire, opposés juste en face l'un de l'autre. Pour Puri dans son interprétation finale ([5]), qui ne tient pas compte de la valeur morphologique de la rangée d'ovules, ceci vient du fait que cet ovaire dérive d'un ancêtre à placentation axile, donc à placentaires normalement

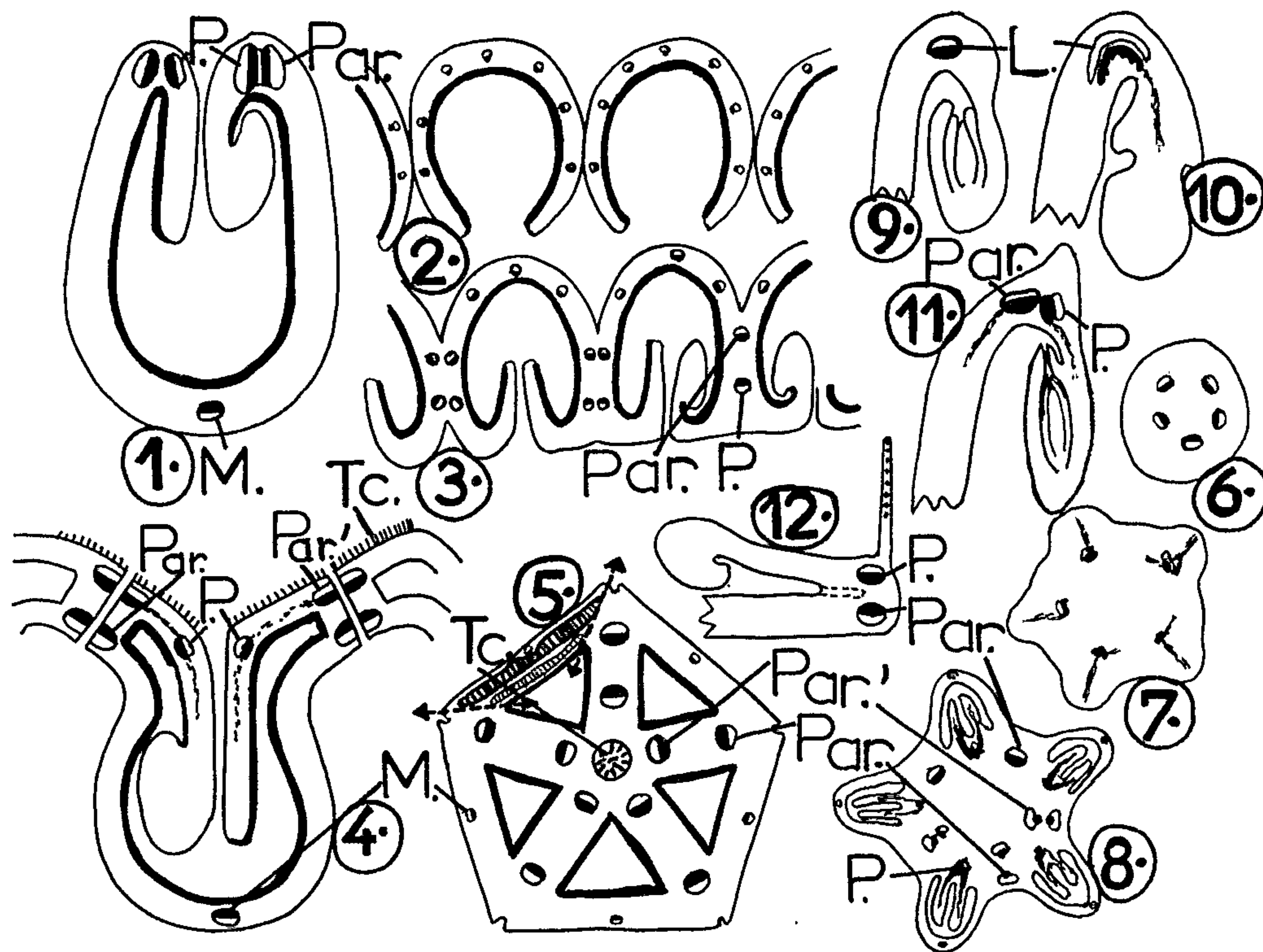


Fig. 1 à 12. — Fig. 1 : Schéma du carpelle d'*Aquilegia formosa* (d'après les figures de Tepfer). *A droite*, disposition normale; *à gauche*, interprétation. — Fig. 2 et 3 : Interprétation du replum d'*Oxalis* (d'après Sauer, modifié). — Fig. 4 : Schéma de l'organisation d'un carpelle de *Geranium*. — Fig. 5 : Schéma de l'organisation du bec du gynécée de *Geranium*. Les deux flèches indiquent les lignes de déhiscence d'une languette portant un méricarpe. — Fig. 6 à 8 : *Geranium columbinum*. Coupes dans la base du gynécée (*voir* texte). — Fig. 9 : Région ovulifère d'un carpelle « classique » de Renonculacée. — Fig. 10 : Id. d'un carpelle de *Pæonia*. — Fig. 11 : Id. d'un carpelle d'*Aquilegia vulgaris*. — Fig. 12 : Schéma de la région ovulifère d'un carpelle de Crucifère, portant une lame septale (pointillé : tissu conducteur). L, faisceau latéral (ventral); M., f. médian; P., f. placentaire; Par., f. pariétal; Par.', second faisceau pariétal; T. c., tissu conducteur. Le faisceau P de la figure 8 est bivalent et correspond à l'union des deux faisceaux P de la figure 4. La surface carpellaire morphologiquement interne est marquée d'un trait épais.

inversés. La réduction des cloisons aurait amené ces faiceaux près de la périphérie tout en leur laissant leur orientation. Cette hypothèse semble en effet très acceptable.

Nous voudrions cependant signaler que l'existence d'un replum n'est pas spéciale aux Crucifères, que celui-ci ne se trouve pas toujours dans la même région du carpelle, et qu'il peut se rencontrer dans des carpelles isolés.

Chez les *Oxalis* (6), la paroi carpellaire montre deux faiceaux opposés au niveau de la partie interne de chaque cloison. L'interprétation de Sauer (*fig.* 2 et 3) est exactement identique à la nôtre pour les Crucifères. Le faisceau le plus interne du couple est un placentaire bivalent, le plus externe un pariétal bivalent, correspondant au « faisceau du replum » des Crucifères.

Il en est de même chez les Géraniacées (*fig.* 5 à 8, *Geranium columbinum* L.). Les cinq masses vasculaires existant juste sous le gynécée émettent d'abord les faisceaux médians des cinq carpelles, puis latéralement dix faisceaux qui s'unissent deux à deux en cinq cordons intermédiaires (*fig.* 8) qui sont des pariétaux bivalents (Par.), et qui se divisent à leur tour, un peu au-dessus du niveau ovulifère, en deux pariétaux (Par. et Par.') qui acquièrent une disposition opposée, comme chez *Oxalis*. Les cinq faisceaux demeurés en place après cette émission se divisent, irriguant les deux ovules de chaque carpelle (l'un d'eux seulement se transforme en graine). Au niveau du bec (*fig.* 5), les dix faisceaux des cinq « replums » sont les plus développés, les médians étant réduits, et les placentaires étant totalement passés dans les ovules. La région dorsale comprise entre deux replums se sépare à la déhiscence pour former les languettes des méricarpes (*fig.* 5, flèches en haut à gauche). Ici le faisceau placentaire est fort peu développé puisqu'il n'y a que deux ovules et un *replum* est formé entre deux pariétaux. Ce type d'organisation est schématisé sur la figure 4. On a supposé que la lame ovulaire de droite n'est pas transformée en ovules. On voit que le tissu conducteur est porté par la face carpellaire externe. Les deux faisceaux pariétaux de chaque replum sont évidemment bivalents. D'autres espèces de *Geranium* montre la même disposition (6).

Chez de nombreuses Renonculacées, le carpelle possède un seul faisceau placentaire (ventral) irriguant les ovules (*fig.* 9, *Helleborus* par exemple). Mais chez l'*Aquilegia vulgaris* L., on trouve deux faisceaux orientés à peu près perpendiculairement (*fig.* 11). On peut y voir un pariétal et un placentaire, ce dernier irriguant les ovules. Chez l'*Aquilegia chrysantha* A. Gray [(7), *fig.* 8], le liber est disposé en V à pointe dirigée vers le centre et enveloppe le bois. Il en est de même chez des *Pæonia* (*fig.* 10).

Chez l'*Aquilegia formosa* Fisch., Tepfer (8) a indiqué sans l'interpréter l'existence d'un faisceau complexe comprenant deux masses de liber et deux masses de bois (*fig.* 1, à droite) le couple libéro-ligneux interne irriguant les ovules. Cette disposition nous paraît être un replum parfait. Chez les

Crucifères d'ailleurs les deux faisceaux d'un replum peuvent être plus ou moins condensés en une structure concentrique.

Ainsi la paroi carpellaire peut former des sortes de plissements qui, s'ils sont vascularisés, sont à première vue d'interprétation difficile. Chez les *Begonia*, on sait (9) que le faisceau médian carpellaire (uni au médian sépalaire) est situé à la périphérie de l'aile de chaque carpelle, et que deux faisceaux « latéro-internes » se trouvent disposés en opposition (bois contre bois) et perpendiculairement au médian, dans la paroi de cette aile, qui correspond à une sorte de plissement en somme analogue à celui d'un replum, mais se produisant dans la région médiane. Chez les *Geranium* d'autre part, la disposition en replum n'affecte pas le faisceau placentaire, d'ailleurs très réduit, mais deux faisceaux pariétaux. Dans tous ces cas, ces dispositions résultent d'une distribution particulière de la croissance de certaines régions du carpelle, dont le résultat nous semble devoir être interprété comme cela est fait ici (10).

Puisque des carpelles isolés peuvent présenter cette disposition, il semble préférable de nommer replum le repli d'une seule marge carpellaire, le « replum » d'un ovaire de Crucifère ou de géraniacée devient ainsi un replum bivalent, ou mixte, correspondant à l'union de deux replums adjacents.

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) A. J. EAMES et C. L. WILSON, *Amer. J. Bot.*, 18, 1931, p. 147.

(2) M. GUÉDÈS, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1965; *Comptes rendus*, 259, 1965, p. 2292.

(3) CH. GERBER, *Bull. scient. Fr. Belg.*, 33, 1900, p. 493.

(4) V. PURI, *Proc. Indian Acad. Sc.*, B, 14, 1941, p. 166.

(5) V. PURI, *Proc. nat. Acad. Sc. India*, B, 15, 1945, p. 74.

(6) H. SAUER, *Planta*, 19, 1933, p. 417.

(7) W. TROLL, *Planta*, 21, 1934, p. 266.

(8) S. S. TEPFER, *Univ. Calif. Publ. Bot.*, 25, 1953, p. 513. L'interprétation de la rangée marginale d'ovules signalée pour les Crucifères s'applique aussi aux *Aquilegia* : L. J. ČELAKOVSKÝ, *Bot. Centralbl.*, 10, 1882, p. 331.

(9) R. GAUTHIER, *Contr. Inst. Bot. Univ. Montréal*, 66, 1950, p. 1.

(10) Le processus mis en cause, soit dans la région du faisceau médian, soit dans celle des faisceaux latéraux est semblable à celui qui intervient dans la région médiane des feuilles équitantes. *Voir* entre autres L. J. ČELAKOVSKÝ, *Sitrungth. königl. böhm. Gesellsch. Wiss.* (Prague), Jahrg. 1903, 1904, p. 1.

(11, *rue Edgar-Quinet, Tours, Indre-et-Loire.*)

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Les effets de la dl-éthionine sur la croissance et la morphogenèse des jeunes plantes de* Sinapis alba *L.* (*Crucifères*). Note (*) de Mme **Nicole Levain**, présentée par M. Lucien Plantefol.

La *dl*-éthionine, utilisée à des concentrations de 0,1 et 0,01 g/l, produit des anomalies dans le comportement et la morphogenèse des jeunes plantes de *Sinapis alba* cultivées sur des milieux de Knop gélosés, dans des conditions stériles. Cette action est supprimée par l'addition de *dl*-méthionine. Les concentrations plus faibles d'éthionine ne sont pas toxiques.

Divers travaux de Brachet et de ses collaborateurs ont mis en évidence le rôle des groupements sulfhydriles dans le développement embryonnaire des Batraciens et également dans la morphogenèse des Acétabulaires. Parmi les métabolites et antimétabolites soufrés qui ont été expérimentés sur cette Algue, l'éthionine en particulier provoque des anomalies dans la formation des chapeaux reproducteurs ([1]).

Au cours de ce travail, nous avons cherché à examiner les effets de la *dl*-éthionine sur la croissance de jeunes plantes supérieures. Trois catégories d'expériences ont été réalisées : la première série était destinée à contrôler les effets éventuels de concentrations croissantes de SO_4^{--} dans les cultures et à étudier l'influence de la méthionine; la seconde devait nous permettre d'observer les modifications morphogénétiques provoquées par l'addition d'un antimétabolite soufré au milieu; la troisième pouvait nous révéler un antagonisme éventuel entre la méthionine et l'éthionine.

Matériel et méthodes. — Les plantules de Moutarde ont été choisies à cause de la petite quantité de réserves que contiennent leurs graines et de la rapidité de leur croissance. Les premières feuilles apparaissent environ huit jours après la mise en culture et leur forme est peu différente de celles qui se développent ensuite; leur disposition est alterne. Les racines sont grêles et blanches; elles possèdent peu de radicelles (*pl.*, *fig.* 1). Le milieu de culture est composé de la solution de Knop diluée de moitié et d'agar-agar en poudre (0,8 à 1 %) ([2]). Les cultures sont réalisées dans des béchers en « pyrex » de 400 ml dans lesquels il est possible d'ensemencer une quarantaine de graines. Avant de mettre ces graines à germer, elles sont désinfectées par une solution d'hypochlorite de calcium à 2 % pendant 15 mn et rincées à l'eau distillée stérile. Après l'ensemencement en conditions stériles, les béchers, fermés par un couvercle de boîte de Pétri doublé d'un papier filtre perforé largement, sont placés dans une serre où la température est maintenue aux environs de 25°. Un éclairage artificiel dont la durée est de 12 h par 24 h, est assuré par des tubes fluorescents et s'ajoute à la lumière du jour. L'intensité lumineuse atteint environ 1500 lx. A la fin des expériences qui, jusqu'à présent, n'ont porté que sur les premières étapes du développement, nous avons examiné l'aspect des plantules et mesuré l'axe hypocotylé et la racine.

Les résultats exprimés dans les tableaux indiquent la taille moyenne d'une vingtaine de germinations ou plus. Le milieu de culture qui sera désigné comme témoin est composé de la solution de Knop diluée de moitié.

1. INFLUENCE DE DEUX SOURCES DE SOUFRE SUR LE DÉVELOPPEMENT DES GERMINATIONS. — *a. Influence des teneurs en* SO_4^{--}. — Les ions SO_4^{--} proviennent du sulfate de magnésium ($MgSO_4$, $7H_2O$) dissous dans le milieu de Knop. La teneur normale est de 0,125 g/l. Au cours d'une série d'expériences nous avons fait varier la concentration en sulfate de 0 à 1 g/l.

L'observation des cultures nous a montré que la carence totale en sulfates ne modifie pas l'aspect des germinations et que leur croissance est égale à celle du témoin (*pl., fig.* 6). Par contre, les quantités élevées de sulfates sont légèrement toxiques : le nombre des graines qui germent et se développent est inférieur à la normale (une vingtaine au lieu de 30 dans le milieu de Knop) et la taille des racines est légèrement plus faible.

TABLEAU I.

		Concentrations.				
		0 g/l (milieu sans soufre).	0,125 g/l.	0,250 g/l.	0,5 g/l.	1 g/l.
Longueur (mm)	Tiges	35	36,5	35	29,5	32,5
	Racines	31	28	25,5	25,5	23

b. Influence de la dl-méthionine. — L'éthionine étant un antimétabolite de formule très proche de la méthionine, il a paru important de contrôler l'influence de cet acide aminé sur la croissance des germinations. La *dl*-méthionine à différentes concentrations : 10^{-4}, 10^{-5}, 10^{-6}, a été additionnée au milieu de Knop contenant ou non des ions SO_4^{--}. Ces deux séries de cultures ont donné des résultats analogues et nous ont montré peu de modifications

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Fig. 1. — Jeunes plantes de *Sinapis alba* cultivées sur le milieu de Knop gélosé, âgées de 13 jours.

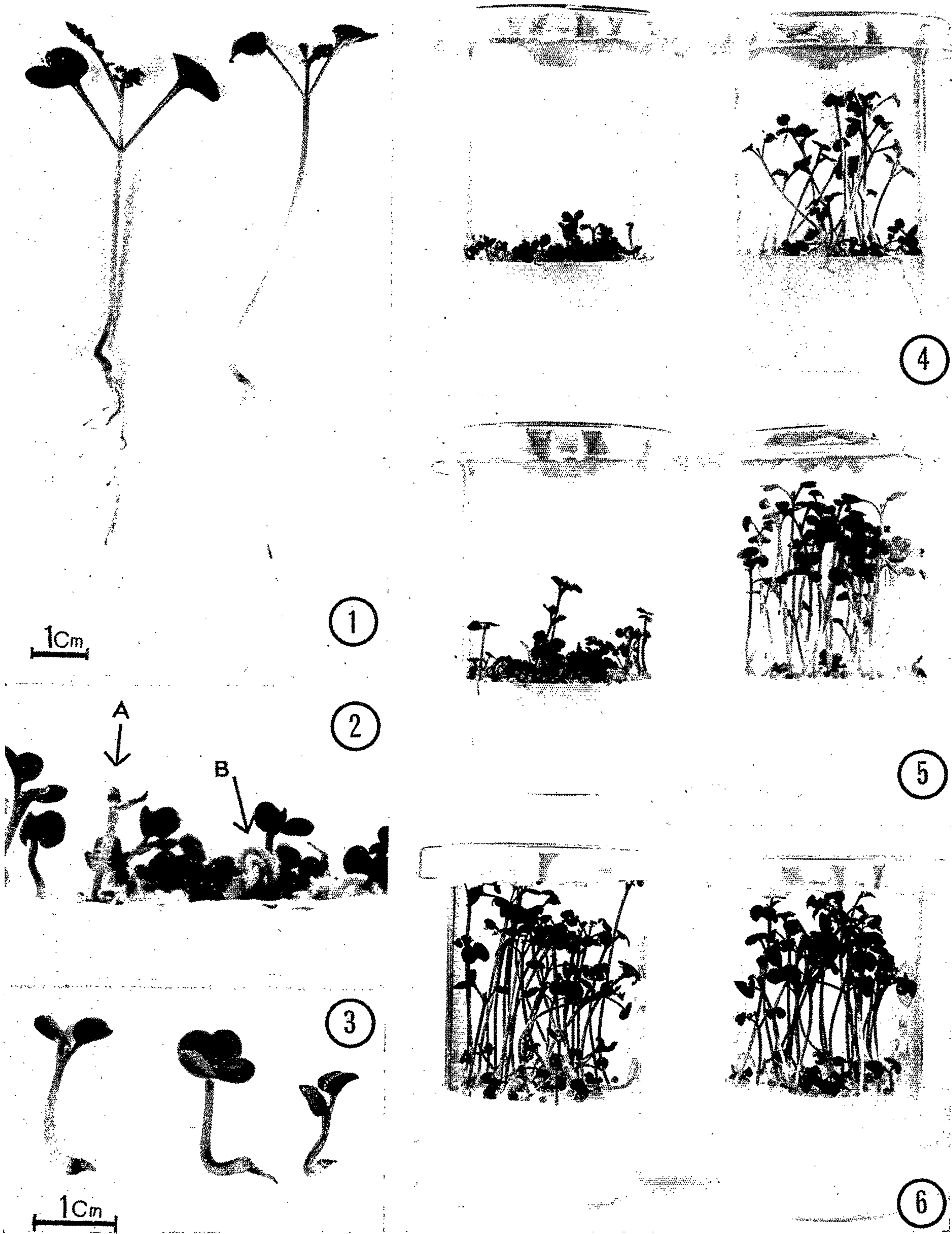
Fig. 2. — Cultures de Moutarde sur milieu de Knop additionné de *dl*-éthionine (C = 0,1g/l). *A gauche* de la photographie (A), on peut voir une plante dont la racine, très courte, est dirigée vers le haut, tandis que les cotylédons reposent sur la gélose. *A droite* (B), on distingue la courbure caractéristique d'un axe hypocotylé sous l'influence de l'éthionine.

Fig. 3. — Jeunes plantes cultivées sur le milieu précédent montrant l'atrophie de la racine.

Fig. 4. — *A gauche*, culture sur le milieu de Knop additionné de *dl*-éthionine à la concentration de 10^{-3} M; *à droite*, le milieu contient à la fois de la *dl*-éthionine et de la *dl*-méthionine à cette même concentration.

Fig. 5. — Cultures identiques aux précédentes, mais la concentration est de 10^{-4} M; *à gauche*, milieu contenant de l'éthionine seule; *à droite*, milieu contenant de la méthionine et de l'éthionine.

Fig. 6. — Cultures témoins sur le milieu de Knop; *à gauche*, le milieu contient des ions SO_4^{--}; *à droite*, le milieu est dépourvu d'ions SO_4^{--}.


1 Cm
1
2
A
B
3
1 Cm
4
5
6

par comparaison avec le témoin. La morphologie des germinations est inchangée; seule la concentration la plus élevée est légèrement toxique et inhibe parfois un peu la croissance de la tige et surtout de la racine. Les résultats de deux expériences de 10 à 15 jours avec des milieux contenant du sulfate de magnésium et de la *dl*-méthionine, sont indiqués sous forme de moyennes dans le tableau suivant.

TABLEAU II.

			Témoin.	Concentrations. — *dl*-méthionine. 10^{-6}.	10^{-5}.	10^{-4}.
Longueur (mm)	I.	Tiges	44,5	41	40,5	46
		Racines	35	31,5	27	17
	II.	Tiges	43,5	46,5	41	27
		Racines	21,5	29,5	28	14

Ces deux catégories d'expériences nous indiquent que l'apport de $MgSO_4$, $7H_2O$ et même de méthionine dans le milieu de culture n'influence pas les premiers stades de la croissance chez le *Sinapis alba*; les réserves des graines suffisent au développement.

2. INFLUENCE DE LA *dl*-ÉTHIONINE. — La *dl*-éthionine a été additionnée au milieu de culture avec ou sans sulfate de magnésium, aux mêmes concentrations que la méthionine. Il semble que cet antimétabolite pénètre rapidement dans les plantules. En effet, dans les deux séries de cultures, les fortes teneurs provoquent des anomalies considérables dans le développement. Avec la concentration la plus élevée, les graines germent, mais la croissance de la tige hypocotylée s'arrête et celle-ci ne dépasse pas une quinzaine de millimètres. Les premières feuilles apparaissent parfois, mais restent minuscules. La racine paraît particulièrement modifiée par la présence de l'éthionine. Elle reste très courte (2 ou 3 mm), brunit et durcit et ne s'implante pas dans la gélose. L'aspect des germinations est caractéristique : elles sont tordues et certaines se renversent complètement et poussent la racine en l'air (*pl.*, *fig.* 2 et 3). A la concentration de 10^{-5}, la tige atteint 25 mm, les premières feuilles apparaissent, mais l'allongement s'arrête ensuite. La racine est courte, légèrement brunâtre, une partie pousse à l'air libre, car seule l'extrémité pénètre dans la gélose.

TABLEAU III.

			Témoin.	Concentrations. — *dl*-éthionine. 10^{-7}.	10^{-6}.	10^{-5}.	10^{-4}.
Longueur (mm)	I.	Tiges	44,5	42	53	24,5	13
		Racines	35	29	30	9	3
	II.	Tiges	43,5	45	53,5	26	14
		Racines	21,5	25	24	9	4

Les faibles teneurs en éthionine ne sont pas toxiques. L'aspect de ces cultures est, au contraire, florissant et dans quelques séries expérimentales, nous avons noté une augmentation de la longueur de la tige par rapport au témoin. Les résultats de deux expériences ayant duré de 10 à 15 jours, sont donnés sous forme de moyennes dans le tableau III. Les milieux de culture contenaient des ions SO_4^{--}.

3. ÉTUDE DE L'ANTAGONISME ENTRE LA *dl*-MÉTHIONINE ET LA *dl*-ÉTHIONINE. — Ces deux substances ont été ajoutées à la solution de Knop contenant des ions SO_4^{--}, à des concentrations équimoléculaires voisines des concentrations précédemment utilisées : 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5} et 10^{-6} M. Même avec les plus fortes teneurs, les anomalies du développement provoquées par l'éthionine sont fortement diminuées (*pl.*, *fig.* 4 et 5). L'allongement, cependant, reste inférieur à celui du témoin; cette différence est particulièrement nette dans le cas des racines.

TABLEAU IV.

Concentrations.	Témoin.		*dl*-méthionine.		*dl*-éthionine.		*dl*-méthionine + *dl*-éthionine.	
	Tiges.	Racines.	Tiges.	Racines.	Tiges.	Racines.	Tiges.	Racines.
10^{-3} M.........	55	28	47,5	17,5	11	2	40	12
10^{-4} M.........	–	–	58	27	17,5	4	45,5	14,5
10^{-5} M.........	–	–	45	28	55,5	25,5	48	30
10^{-6} M.........	–	–	50	29	56,5	26	44	51

Ces quelques expériences nous ont permis de mettre en évidence des anomalies provoquées par l'éthionine au cours de la morphogenèse des jeunes plantes de *Sinapis alba*, comme cela a été montré chez l'*Acetabularia mediterranea* et les embryons de Batraciens. De plus, l'action toxique de cet antimétabolite est supprimée par l'addition de *dl*-méthionine; cet antagonisme avait été précédemment observé chez l'*Escherichia coli* en particulier (3).

L'examen histologique des méristèmes nous permettra peut-être de préciser les perturbations de leur fonctionnement en présence de *dl*-éthionine et d'essayer de déterminer les causes des anomalies.

(*) Séance du 14 juin 1965.

(1) J. BRACHET, *Exptl. Cell Res.*, 14, 1958, p. 650-651.

(2) G. GAUTHERET, *La culture des tissus végétaux*, Masson, Paris, 1959.

(3) R. M. HOCHSTER et J. H. QUASTEL, *Metabolic inhibitors*, Academic Press, New-York, Londres, 1963.

(*Laboratoire de Biologie cellulaire végétale,*
24, rue Lhomond, Paris, 5e.)

PROTISTOLOGIE. — *Morphologie des* Dysteriidæ (Ciliata cyrtophorina). Note (*) de M. **Emmanuel Fauré-Fremiet**, Membre de l'Académie.

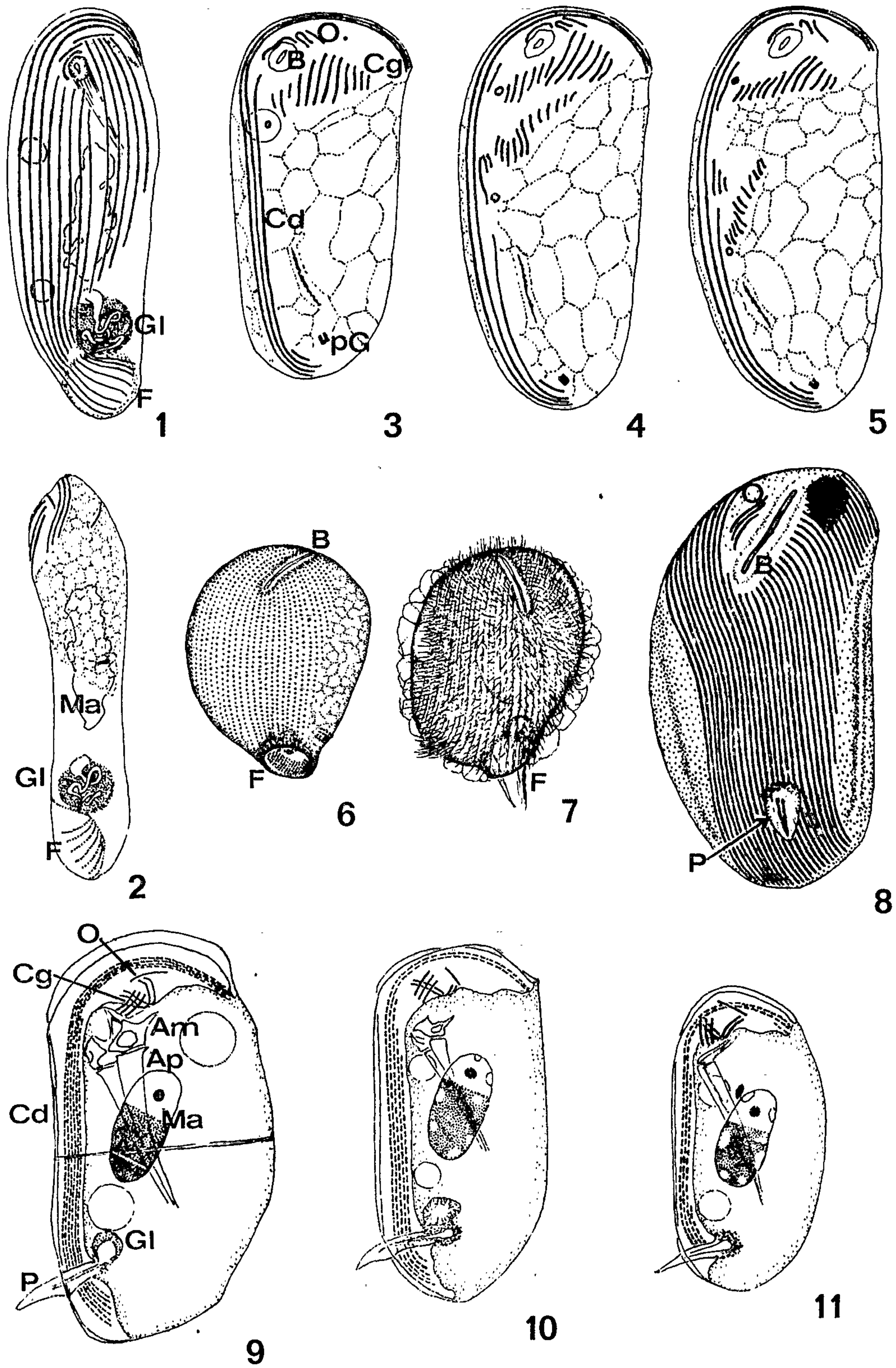
Les Ciliés *Dysteriidæ* sont caractérisés par un haut degré de différenciation structurale et se rattachent étroitement aux Ciliés *Chlamydodontidæ* (1) dont il faut résumer ici les caractères.

La famille des *Chlamydodontidæ* groupe des Ciliés cyrtophores qui diffèrent des *Nassulidæ* par la localisation ventrale de toutes les cinéties somatiques (sauf une); par la différenciation de trois courtes cinéties buccales; par la structure hétéromère du macronucleus (2). La ciliature ventrale thigmotactique est distribuée sur une surface ordinairement plate; elle est dissymétrique du fait de l'allométrie des cinéties droites et gauches; les premières s'accroissent beaucoup plus que les secondes et les plus latérales d'entre elles se recourbent antérieurement vers la gauche, au-dessus de la bouche, et repoussent obliquement la ligne d'affrontement polaire apicale.

Le genre *Chilodonella* Strand (qui mériterait d'être subdivisé en sous-genres) compte de nombreuses espèces à macronucleus hétéromère centré; elles montrent diverses étapes de la réduction du nombre des cinéties ventrales. Les grandes espèces du type *cucullulus* possèdent une série continue de 30 à 20 cinéties ventrales; chez celles de taille moyenne du type *uncinata*, les cinéties, moins nombreuses, se répartissent en deux champs latéraux inégaux; chez les petites espèces du type *granulata*, le champ droit persiste seul. La dissymétrie de la ciliature et la réduction des cinéties du champ gauche compliquent les processus de la bipartition (3). D'autre part, on notera chez les espèces planktoniques non thigmotactiques du genre *Phascolodon*, le repli de la face ventrale avec la ciliature du type *uncinata*; chez *Chilodonella microstoma* n. sp., la nasse pharyngienne vestigiale; chez *Gastronauta membranaceus* Blochmann, la bouche allongée en fente transversale.

Le genre *Chlamydodon* Ehrb. groupe des espèces de tailles diverses, pourvues d'une ciliature ventrale thigmotactique, dense, du type *cucullulus*; elles présentent un caractère particulier avec le sillon marginal et son armature fibreuse, et trois caractères nouveaux qu'on retrouve chez les *Dysteriidæ*, soit : un macronucleus hétéromère du type juxtaposé; un canal pharyngien feuilleté; des dents mandibulaires articulées sur les némadesmes de la nasse (4).

La famille des *Dysteriinæ* groupe des espèces de structure plus complexe que les précédentes possédant un organite fixateur ventral, le podite et sa glandule sécrétant une substance adhésive. Le thigmotactisme ciliaire n'intervient plus de ce fait; le corps s'épaissit; la face ventrale, plus ou moins convexe, porte une ciliature dissymétrique type *cucullulus* chez la


Gl
F
1
O.
B
Cg
Cd
pG
3
4
5
Ma
Gl
F
2
B
F
6
F
7
O
B
P
8
O
Cg
Am
Ap
Cd
Ma
Gl
P
9
10
11

sous-famille des *Trochilioinæ* ou s'enfonce en étroite gouttière avec une ciliature réduite du type *uncinata* chez les *Dysteriinæ*. Dans l'un et l'autre cas, le macronucleus hétéromère est du type juxtaposé ([2]) et le canal pharyngien, très développé, montre la même structure lamellaire que celui des *Chlamydodon*.

Avec les espèces de la sous-famille *Trochilioinæ* le podite est un très court canal vecteur de la glandule pédieuse chez *Allosphærium* Kidder et Summer, ou chez *Trochilioides dispar* n. sp. (*fig.* 3, 4 et 5); il s'ouvre au fond d'une fossette ciliée ([5]) chez *Trichopodiella* Corliss (*fig.* 6 et 7) et *Plesiotrichopus natans* Fauré-Fremiet (*fig.* 1 et 2); le corps est globuleux avec une ciliature dissymétrique serrée du type *cucullulus* chez les *Trichopodiella* (*fig.* 6 et 7) et les *Hartmannula* (*fig.* 8); le podite est proéminent et mobile chez *Trochilioides filans* Fauré-Fremiet et Guilcher ([6]) et les *Hartmannula* Poche.

Les espèces de la sous-famille *Dysteriinæ* se caractérisent par l'importance du podite et de la glandule annexe ([7]); par l'aplatissement transversal du corps (interprétation discutée par Kahl) et le retrait de la ciliature dans un sillon ventro-frontal; par le revêtement polysaccharidique rigide formant deux hémisomes séparés au niveau équatorial; par l'armature pharyngienne comportant deux larges stylets surmontés par deux pièces maxillaires mobiles entourant le canal feuilleté.

Le champ ciliaire droit compte, par exemple, 6 cinéties dont 4 se prolongent dans le sillon frontal chez *Dysteria armata* Huxley (*fig.* 9); 5 dont 2 ventro-frontales chez *D. monostyla* Ehrb. (*fig.* 10); 4 dont 2 frontales chez

LÉGENDES DES FIGURES 1 A 11.

Fig. 1 à 11 : Morphologie comparée de l'infraciliature chez différents Dystériens. Imprégnation argent. (G × 500.)

Fig. 1 : *Plesiotrichopus natans*; face ventrale; Fig. 2, idem., côté gauche; Ma, macronucleus; Gl, glandule postérieure; F, fossette ciliée.

Fig. 3 : *Trochilioides dispar*; B, bouche; O, les cinéties péri- et préorales; Cd, les cinéties du champ droit; Cg, les cinéties courtes du champ gauche; pG, pore de la glandule.

Fig. 4 et 5 : Idem. : deux stades de prédivision montrant la bipartition des cinéties gauches et la translocation de leurs segments opisthiens.

Fig. 6 : *Trichopodiella lachmanni*; imprégnation de l'infraciliature montrant la fente buccale B, et la fossette postérieure ciliée F, avec, au fond de celle-ci, le pore de la glandule.

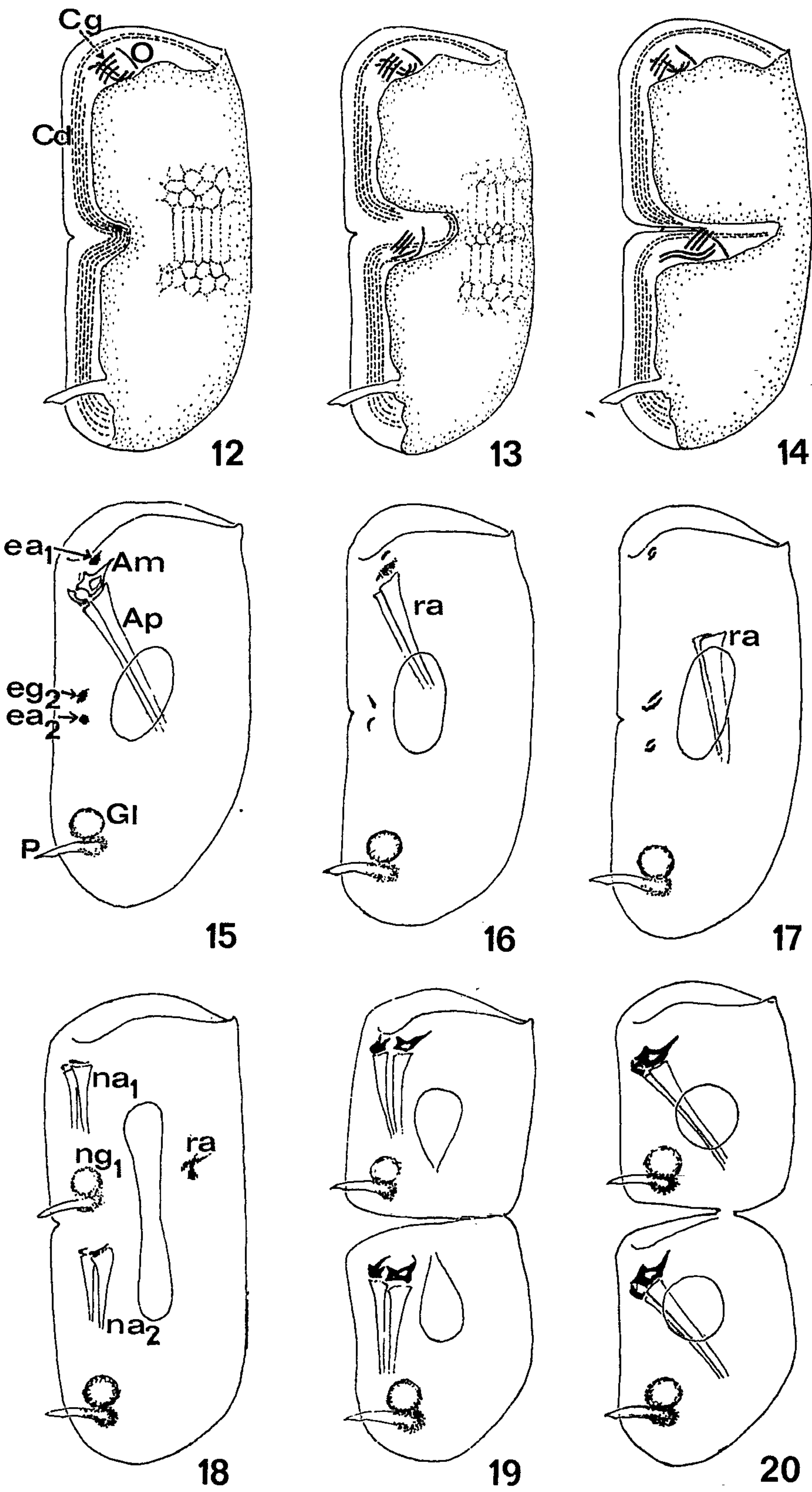
Fig. 7 : Idem. : coloration des cils et de la cuticule.

Fig. 8 : *Hartmannula oliva*; B, fente buccale; O, les trois courtes cinéties orales; P, le podite. Noter la tache pigmentaire antérieure.

Fig. 9 : *Dysteria armata*; P, podite; Gl, glandule; Ma, macronucleus; Am, armature maxillaire; Ap, armature pharyngienne; Cd, champ ciliaire droit; Cg, champ ciliaire gauche; O, ciliature buccale. Imprégnation à l'argent.

Fig. 10 : *Dysteria monostyla*. Imprégnation à l'argent.

Fig. 11 : *Dysteria ovalis*. Imprégnation à l'argent.


Cg
O
Cd
12
13
14
ea1
Am
Ap
eg2
ea2
Gl
P
15
ra
16
ra
17
na1
ng1
ra
na2
18
19
20

D. ovalis Gourret et Roeser (*fig.* 11). Le champ gauche compte trois cinéties courtes au niveau de la bouche (Cg fig. 9); la ciliature buccale comporte deux cinéties circum-orales sigmoïdes et une préorale oblique (O fig. 9).

Chez les *Trochilioinæ* les processus de la bipartition se rapprochent de ceux connus chez les *Chlamydodontidæ* [3]; dans le cas extrême de *Trochilioides dispar* le champ gauche tout entier est sus-équatorial de sorte que les moitiés postérieures de ses cinéties prennent position sur le territoire de l'opisthe après une importante translocation (fig. 3, 4, 5).

Chez les *Dysteriinæ* la haute différenciation des organites cytoplasmiques et la rigidité tégumentaire des deux hémisomes accentuent quelques particularités de la bipartition. Sitôt que débute l'allongement du macronucleus, le canal pharyngien et son armature commencent leur régression et, tandis qu'ils s'isolent de l'épiplasme, deux courtes lamelles protéiques (colorables par le bleu de bromophénol mercurique) apparaissent près de la gouttière ventrale, l'une au-dessus des maxilles (ea_1 fig. 15), et l'autre à l'équateur (ea_2 fig. 15). Une légère encoche ventrale marque ensuite l'origine du plan de division et l'appareil pharyngien tout entier s'enfonce dans l'endoplasme où il se résorbera bientôt; la lamelle protéique antérieure se dédouble en donnant l'ébauche des nouvelles maxilles du proter tandis que la lamelle équatoriale donne antérieurement l'ébauche de la glande et du podite protérien (eg_2 fig. 15) et postérieurement l'ébauche des maxilles opisthiennes (ea_2). Ensuite, l'échancrure ventrale s'approfondit et les cinéties du champ droit s'incurvent en une boucle qui s'invagine, puis se rompt, les deux cinéties latérales s'allongent en direction sub-équatoriale en traçant le sillon frontal de l'opisthe, tandis que les trois centrales restantes semblent subir une fragmentation antérieure. Pendant ce temps, les mailles médianes de l'argyrome, préalablement allongées par la croissance de l'individu, s'interrompent par une rangée équatoriale de petites mailles secondaires; c'est à ce niveau que les deux hémisomes commencent à se déboîter du côté ventral et s'écartent l'un de l'autre, unis seulement par une charnière dorsale. Dès ce moment, le modelage des ébauches maxillaires est terminé, les nouveaux appareils stomo-pharyngiens achèvent leur croissance et la ciliature de l'opisthe

LÉGENDES DES FIGURES 12 A 20.

Fig. 12, 13 et 14. — *Dysteria monostyla*; trois stades de la réorganisation de l'infraciliature au cours du processus de bipartition.

Fig. 15 à 20. — Morphogenèse de l'armature bucco-pharyngienne et de l'appareil podial au cours de la bipartition. Am, armature maxillaire; Ap, armature pharyngienne; Gl, glandule; P, podite; ea_1, ébauche de la nouvelle armature bucco-pharyngienne du proter; eg_2, ébauche de l'appareil podial du proter; ea_2, ébauche de l'armature bucco-pharyngienne de l'opisthe; ra, résidu de l'armature pharyngienne primitive; na_1, nouvelle armature bucco-pharyngienne du proter; ng_1, nouvel appareil podial du proter; na_2, nouvelle armature bucco-pharyngienne de l'opisthe.

est complète. On notera que les imprégnations au nitrate d'argent suivant la technique de Chatton et Lwoff laissent quelques incertitudes sur la morphogenèse du champ ciliaire gauche et des cinéties circum- et pré-orales. Gilbert Deroux expose à ce sujet, dans une autre Note, les faits nouveaux apportés par les imprégnations au protéinate d'argent (8).

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) E. Fauré-Fremiet, *Bull. Soc. zool. Fr.*, 75, 1950, p. 109-121 et 77, 1952, p. 274-281; *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3912.

(2) E. Fauré-Fremiet, *J. Protozool.*, 4, 1957, p. 7-17.

(3) E. Chatton, A. Lwoff, M. Lwoff et J.-L. Monod, *Bull. Soc. zool. Fr.*, 56, 1931, p. 367-374; E. Fauré-Fremiet, *Arch. Anat. Microsc.*, 39, 1950, p. 1-14.

(4) E. Fauré-Fremiet et Ch. Rouiller, *Observations au microscope électronique*, non publiées; E. Fauré-Fremiet, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 357.

(5) E. Fauré-Fremiet, *J. Protozool.*, 4, 1957, p. 145-150; *Arch. Zool. Exp.*, (sous presse), 1965.

(6) E. Fauré-Fremiet et Y. Guilcher, *Bull. Soc. zool. Fr.*, 72, 1947, p. 107-112.

(7) E. Fauré-Fremiet, Ch. Rouiller et M. Gauchery, *J. Protozool.*, 3, 1956, p. 188-193.

(8) G. Deroux, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6689.

(Collège de France : Laboratoire d'Embryologie et Laboratoire de Biologie marine de Concarneau; Centre de Recherches Hydrobiologiques du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

ZOOLOGIE. — *Formation et évolution des gonades chez* Distomus variolosus (*Ascidiacé, Stolidobranche,* Polystyelidæ). Note (*) de M. **Andrew Todd Newberry**, transmise par M. Paul Brien.

Chez *Distomus variolosus* (Ascidiacé Polystylidé) les gonades se constituent *de novo* dans les bourgeons lorsque ceux-ci achèvent leur développement. Elles se forment à partir des cellules libres du mésenchyme hæmocœlien : des lymphocytes. Il n'y a donc pas de lignée germinale préétablie, ni continue dans cette espèce. Les gonades elles-mêmes ne sont pas permanentes. Elles suivent l'évolution du cycle sexuel, apparaissent et disparaissent avec lui.

Distomus variolosus est hermaphrodite, mais les gonades, de sexe différent, sont séparées : les testicules étant répartis sur la paroi péribranchiale externe gauche, les ovaires sur la paroi péribranchiale externe droite. [H. de Lacaze-Duthiers et Y. Delage, 1892 (1); M. de Sélys Longchamps, 1917 (2); N. J. Berrill, 1948, 1950 (3), (4)].

Les ovaires sont au nombre de 6 à 14, disposés en une seule rangée médio-ventrale, mais à droite de la portion basilaire de l'endostyle et s'étendant postérieurement à cet organe.

Les testicules se situent dans la paroi péribranchiale gauche selon deux modalités. Dans le groupe A, il peut exister 6 à 12 testicules, en forme de boudin, disposés parallèlement entre eux, dorso-ventralement par rapport à l'endostyle, et en une seule rangée antéro-postérieure, plus ou moins régulière, le long de l'endostyle. Les spermiductes sont orientés dorsalement (*fig.* A). Dans le groupe B, les testicules sont au nombre de 20 à 30 et parfois davantage, placés d'une façon irrégulière et sur une large surface (*fig.* B).

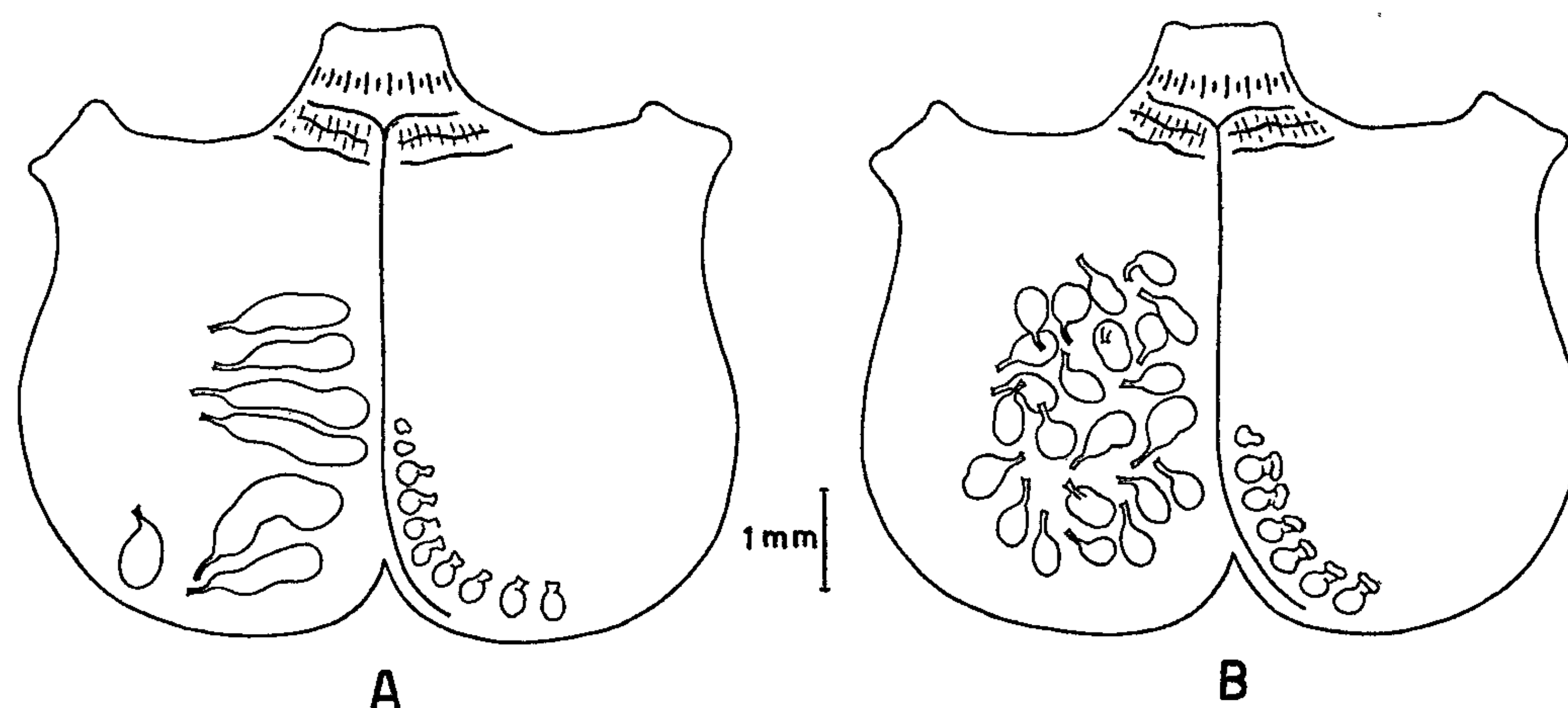
Ces deux groupes, très distincts dans les formes extrêmes, sont reliés par trop d'intermédiaires pour qu'on puisse, en ce moment, décider s'il s'agit de deux races ou de deux espèces. Il faut signaler que les testicules mûrs sont plus allongés dans le groupe A, plus ovoïdes dans le groupe B, que le pavillon de l'oviducte du groupe A est moins ample que celui du groupe B.

Évolution des deux gonades. — Les gonades se forment pendant le développement du bourgeon. Les cellules germinales s'y différencient *de novo*. L'ébauche de chaque gonade apparaît sur place, dans le mésenchyme pariétal, à proximité de l'épithélium péribranchial externe, sous la forme d'un petit massif dû à l'agglomération de lymphocytes du mésenchyme hæmocœlin, normalement répandus parmi les nombreux leucocytes de divers types et les néphrocytes. Ces lymphocytes sont de petites cellules à cytoplasme peu abondant, légèrement amiboïdes, entourant un noyau clair pourvu d'un nucléole bien marqué. Dans l'ébauche gonadique d'abord homogène, les cellules présentent très vite deux différenciations. Les unes

seront folliculeuses et constituent la gonade proprement dite. Les autres deviendront les cellules germinales incluses dans la gonade.

L'ébauche testiculaire se développe en un utricule qui s'accroît dans le mésenchyme pariétal. Il fait saillie bientôt dans la cavité péribranchiale, sous le revêtement de l'épithélium externe de celle-ci; proémine fortement et prend finalement l'aspect boudiné, se terminant par un spermiducte libre, court et cilié sur sa face interne.

Les cellules de la paroi testiculaire constituent un épithélium monostratifié pavimenteux. La cavité est occupée par l'amas des spermatogonies. Celles-ci, au cours de l'accroissement du testicule, subissent la spermatogenèse, puis la spermiogenèse, du centre vers la périphérie. Dans le testicule fonctionnel, la cavité est occupée par un amas énorme de spermatozoïdes prêts à être évacués, entourés des spermatocytes en différenciation et des spermatogonies qui sont les plus externes.



Après la phase sexuelle et l'évacuation de la majeure partie des spermatozoïdes, le testicule entre en involution postgamétique. Il se réduit, réintègre en entier le mésenchyme pariétal. Seul le spermiducte fait encore saillie sous la forme d'une papille. Elle-même disparaît au cours de la désintégration du testicule qui se poursuit progressivement de la région proximale à la région distale, la zone du spermiducte étant la dernière atteinte. En même temps, les leucocytes sanguins et les néphrocytes convergent vers le testicule en involution. Les néphrocytes, les plus actifs, envahissent la cavité testiculaire se mêlant aux spermatocytes et aux spermatozoïdes en histolyse. La paroi testiculaire se disloque, de la base vers le spermiducte; la plupart de ses cellules s'histolysent, leur cytoplasme gonfle en devenant granuleux et acidophile, tandis que le noyau se pycnose.

Bientôt, le testicule n'est plus qu'un amas, confus et sans paroi, de spermatocytes et de spermatozoïdes qui subsistent encore et auxquels se mêlent des cellules indifférenciées. Celles-ci dérivent, soit des cellules de

l'enveloppe, soit de spermatogonies. Ces cellules se dispersent sous la forme de lymphocytes, dans le mésenchyme hæmocœlien, au fur et à mesure que les derniers vestiges du testicule s'effacent.

Le massif ovarique est constitué des cellules folliculeuses parmi lesquelles se différencient quelques ovogonies. Il se fissure dans sa portion la plus externe; une cavité ovarique close et déprimée apparaît. Son plafond est un épithélium monostratifié de cellules aplaties, tandis que son plancher orienté vers la cavité péribranchiale s'épaissit de plus en plus, formant l'ovaire proprement dit. Il contient, parmi les cellules folliculeuses, les premières ovogonies.

Pendant son développement, l'ovaire bombe l'épithélium externe de la cavité péribranchiale. La cavité ovarique s'accroît mais en restant déprimée. Au niveau de la commissure ventrale, les cellules folliculeuses prolifèrent tandis que de nouvelles et jeunes ovogonies se différencient. La commissure dorsale s'allonge, s'étire en un tube qui bientôt fait hernie dans la cavité péribranchiale et dans une papille conique de son épithélium externe. La gonade ovarique désormais présente deux régions : *l'ovaire* proprement dit, masse sphéruleuse proéminente, contenant les ovocytes enrobés par les cellules folliculeuses; *l'oviducte*, saillant fortement dans la cavité péribranchiale, y faisant déboucher la cavité ovarique, se déployant bientôt en un vaste pavillon. Dans la masse sphéruleuse ovarique, les premières ovogonies apparues, grossissent en ovocytes selon un gradient ventro-dorsal, de telle manière que l'ovocyte le plus développé est le plus dorsal, le plus voisin de l'oviducte. Dans chaque ovaire, cet ovocyte est généralement le seul à achever la maturation et la deutoplasmogenèse, le seul à être pondu. Pendant que dans chaque ovaire la différenciation et l'accroissement des ovocytes se déroulent, les cellules qui les enrobent se disposent, autour de chacun d'eux, en une enveloppe folliculeuse qui bientôt s'ouvre dans la cavité ovarique de façon que l'œuf pourra être évacué.

Chaque ovaire donnera donc un ou tout au plus deux têtards qui se développeront dans la cavité péribranchiale. L'ovaire entre alors en sa phase postgamétique et en involution. Le pavillon se rabat, se réduit, disparaît. L'oviducte se ferme puis régresse. Il ne reste qu'un ovaire amenuisé, contenu presque en entier dans le mésenchyme hæmocœlien. Sa cavité ovarique est close. Il peut subsister longtemps dans cet état.

Lentement, il se détériore, pourtant, par dégradation des ovocytes. Il se disloque ensuite. Il ne reste plus, du massif ovarique, que des cellules indifférenciées qui se dispersent dans le mésenchyme, pareils aux lymphocytes initiaux.

Conclusions. — Lorsque le jeune blastozoïde achève son organogenèse, et qu'il entre en phase sexuée, les cellules germinales s'y forment *de novo* à partir de lymphocytes du mésenchyme qui se sont agglomérés en petits massifs cellulaires. Chacun deviendra une gonade par différenciation

des cellules, initialement identiques, en cellules folliculeuses et en gonies. Les gonades, testicules ou ovaires, ne sont pas des organes permanents. Leur formation et leur évolution suivent le cycle sexuel. Elles apparaissent avec lui et disparaissent en phase postgamétique.

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) H. DE LACAZE-DUTHIERS et Y. DELAGE, *Mém. Acad. Sc.*, 45, 1892, p. 1-323.
(2) M. DE SÉLYS LONGCHAMPS, *Bull. Sc. Fr. et Belg.*, 50, 1917, p. 170-276.
(3) N. J. BERRILL, *J. Mar. Biol. Assoc. U. K.*, 28, 1948, p. 633-650.
(4) N. J. BERRILL, *The Tunicata*, Ray Society, London, 1950.

(*Station biologique de Roscoff, Finistère, France*
et *Institut Zoologique Torley-Rousseau,*
Université libre de Bruxelles.)

PROTISTOLOGIE. — *Origine des cinéties antérieures, gauches et buccales dans le genre* Dysteria *Huxley*. Note (*) de M. **Gilbert Deroux**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

La limitation du noircissement argentique à l'infraciliature seule, à l'exclusion de l'argyrome, des cils et de l'appareil nucléaire, par une application contrôlée de l'imprégnation au protéinate d'argent, révèle l'existence et le rôle morphogénétique d'un système sous-équatorial, résiduel, de cinéties gauches dans le genre *Dysteria* Huxley.

La famille des *Dysteriidæ* fournit un très fort contingent des espèces infusoriennes adaptées aux surfaces immergées marines. La couverture algologique ou bactérienne, variable suivant l'exposition de ces surfaces, détermine l'éventail des formes qui les habitent. Il est possible, en un lieu connu, de récolter telle ou telle espèce du genre *Dysteria* Huxley en immergeant à une époque choisie et sous un angle donné, une lame de verre. Le film biologique (« fouling ») se développe suffisamment en une semaine pour atteindre, suivant l'illumination et l'agitation locales, l'équilibre écologique désiré (majorité de bactéries, de cyanophycées, de diatomées ou de chrysophycées filamenteuses).

Une méthode simple et rapide de fixation et d'enrobage sur cette lame elle-même, et un emploi contrôlé de la pénétration du protéinate d'argent, qui limite l'imprégnation au seul niveau de l'infraciliature ([1]), permet d'étudier l'ensemble des organismes ciliés habituels au biotope choisi, avec tous les avantages d'une coloration cinétosomienne contrastée et fine.

Des populations complètes de nombreuses espèces de *Dysteriidæ*, développées sur le territoire de ces lames, y présentent toutes les phases de leurs cycles biologiques et s'y trouvent fixées et colorées dans leurs rapports naturels avec leur biotope local.

L'abondance des images obtenues de cette manière autorise la généralisation des faits observés à toutes les espèces du genre *Dysteria* rencontrées jusqu'ici à Roscoff. Mais, sa grande taille (60-100 μ) et la finesse supérieure de son anatomie infraciliaire, font de *Dysteria monostyla* Ehrb. 1859, un exemple commode pour une description détaillée.

A l'état de repos, ce mode d'imprégnation montre, en plus des éléments rappelés par E. Fauré-Fremiet ([2]) :

— d'une part, un alignement médio-ventral de cinétosomes *à droite* de la série des ventro-frontales, et parallèle, puis une très courte cinétie en arc dorsal antérieur terminant la ciliature du sillon frontal, au-delà de la prolongation des deux ventro-frontales les plus longues;

— d'autre part, une accumulation de six ou sept courtes cinéties parallèles occupant la concavité de la voûte du sillon ventral, *à gauche* des ventro-frontales, au-dessous du macronucleus; l'occultation des plus centrales par la superposition optique de celles qui sont plus à gauche rend l'analyse de cette « tache » médio-ventrale assez difficile en interscission.

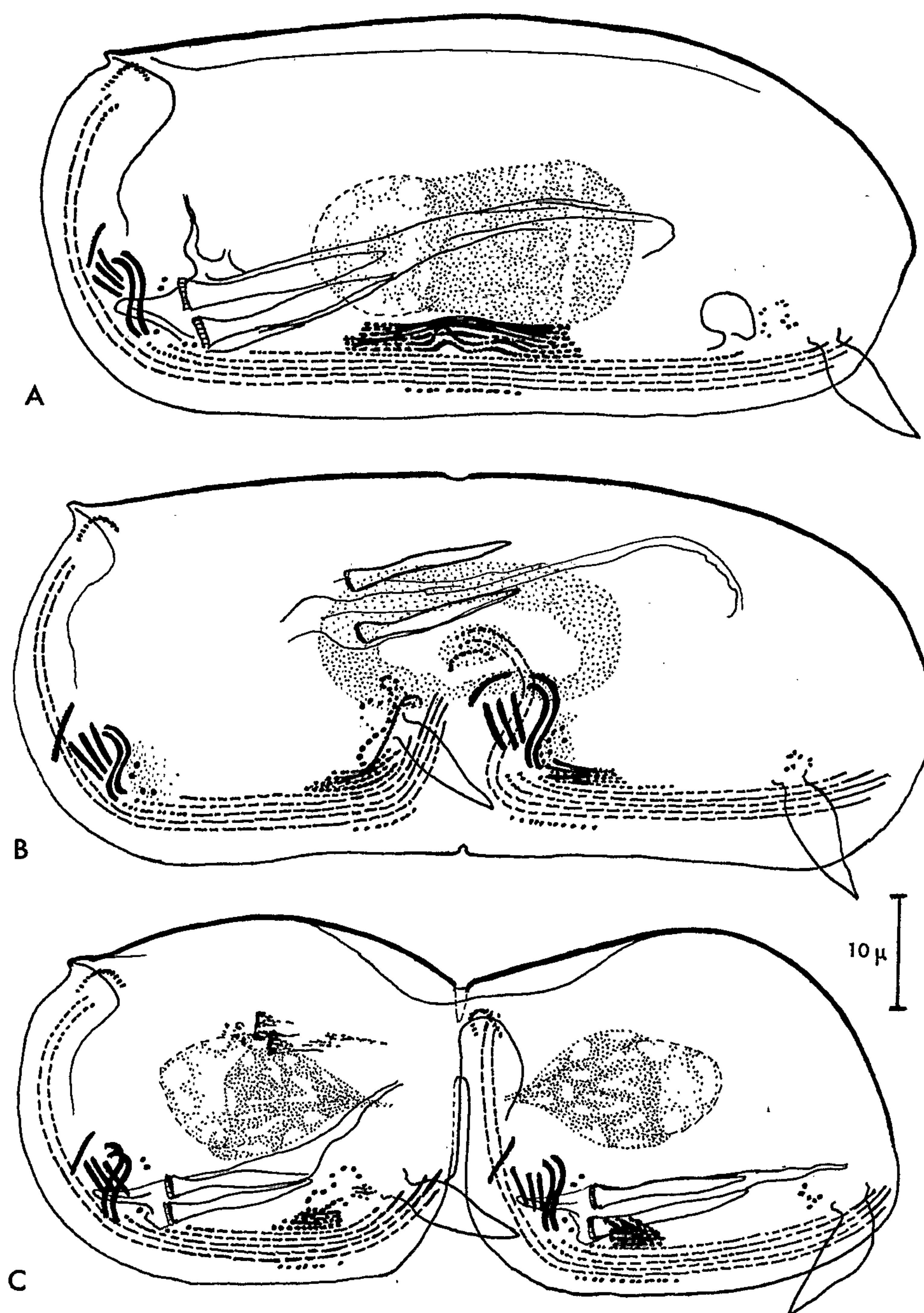


Fig. 1. — Bipartition de *Dysteria monostyla* Ehrb.
Imprégnations au protéinate d'argent limitées à l'infraciliature;
coloration nucléaire au carmin aluné.

A. Écartement et allongement des cinéties gauches résiduelles.
B. Avancée du sillon de bipartition. Les ventro-frontales antérieures et les circum-orales de l'opisthe montent en deux arcs parallèles l'un sur la paroi droite de l'infundibulum, l'autre sur sa paroi gauche.
C. Stade précédant la rupture.

(Dessins relevés directement à la chambre claire, imm. 100 x)

Dès le début des remaniements annonciateurs d'une prochaine bipartition ([3]), la partie médiane du sillon ventral s'élargit et se creuse. L'ensemble des cinéties résiduelles gauches se trouve distendu (*fig.* 1, A et *fig.* 2, *a*) et laisse apparaître clairement une partie des cinéties qui le composent. En plus de cet écartement, chacune des cinéties gauches multiplie le nombre de ses cinétosomes visibles vers l'avant et vers l'arrière et s'allonge ainsi jusqu'au double de son extension initiale; il en va de même pour l'alignement cinétosomien, à droite des ventro-frontales. Il devient alors possible de suivre individuellement l'avenir de chacune de ces cinéties, au moins celles qui se trouvent à gauche et à droite du fond de la concavité.

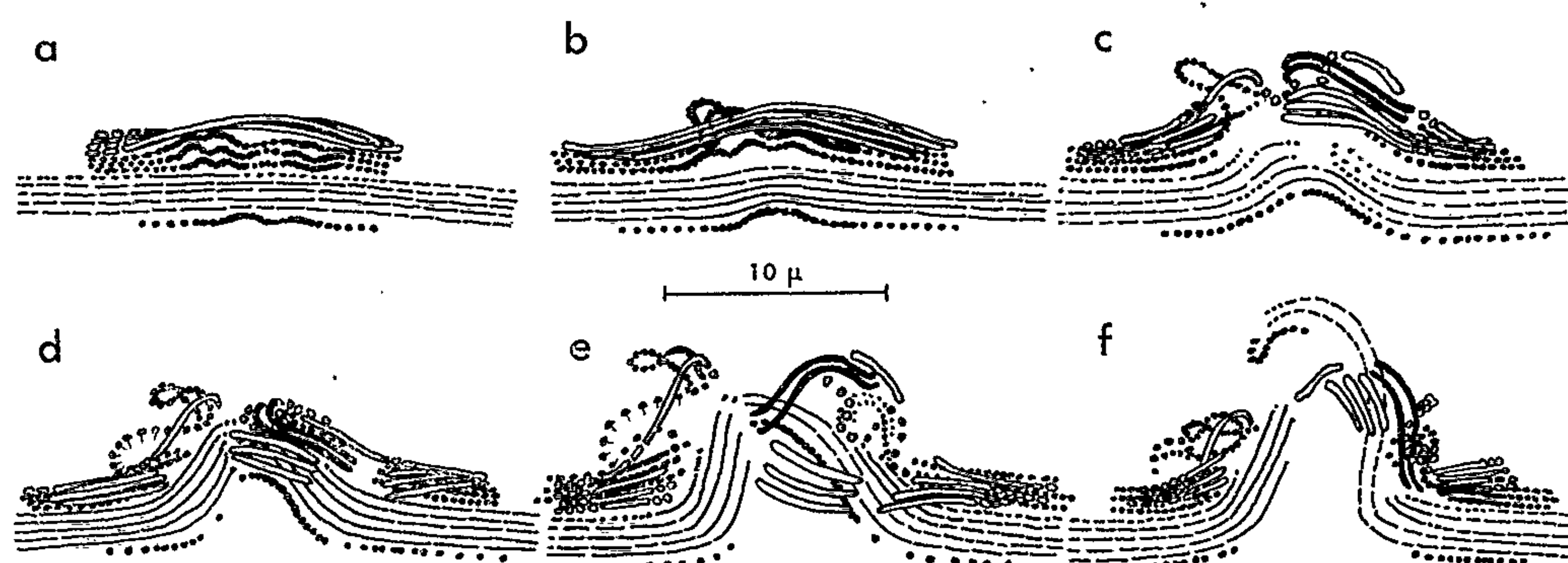


Fig. 2. — Évolution de la partie médio-ventrale de la ciliature suivie entre le stade de la figure 1 A et le stade de la figure 1 B. Agrandissement d'une série de relevés à la chambre claire. Même coloration que pour la figure 1.

Entre les premiers stades de remaniement nucléaire (*fig.* 1, A) et le moment de la pénétration des ventro-frontales opisthiennes dans le fond du sillon de bipartition (*fig.* 1, B), il est possible de voir que les initiales de la ciliature antérieure gauche, de la préorale et des circumorales de l'opisthe, sont entièrement déterminées à partir des cinéties gauches résiduelles médianes, alors que les grandes ventro-frontales, droites, ont à peine amorcé leur rupture (*fig.* 2, *a*, *b* et *c*). Au moment où les ventro-frontales droites sont à leur tour entraînées dans le mouvement de séparation, l'alignement cinétosomien d'extrême droite, rassemblé en cinétie continue en son milieu, suit le mouvement d'invagination, laissant en avant et en arrière les quelques cinétosomes qui le perpétueront chez le proter et chez l'opisthe; la partie continue médiane ébauche la future petite cinétie dorsale antérieure de l'opisthe (*fig.* 2, *d*, *e* et *f*).

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) G. DEROUX et M. TUFFRAU, *Cahiers de Biologie marine* (sous presse).

(2) E. FAURÉ-FREMIET, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6679.

(3) E. FAURÉ-FREMIET, *J. Protozool.*, 4, 1957, p. 7-17.

(*Station Biologique de Roscoff, Nord-Finistère.*)

PHYSIOLOGIE. — *Influence de deux fractions protéiques du plasma sanguin sur la répartition des ions potassium et sodium dans les coupes isolées de l'écorce cérébrale.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Davrainville** et **Jacques Gayet**, présentée par M. Maurice Fontaine.

La présence de la fraction protéique IV-4 du plasma sanguin de Bœuf accroît la concentration relative en ions K^+ dans un espace (un liquide) tissulaire non accessible à l'inuline, au niveau des coupes du cortex cérébral du Rat, par incubation *in vitro*. Cette fixation, localisée, d'ions K^+ se traduit par la restauration efficace de l'activité respiratoire tissulaire, lorsque les coupes ont été préalablement immergées en milieu physiologique, de 0 à 24 h, à 0°C.

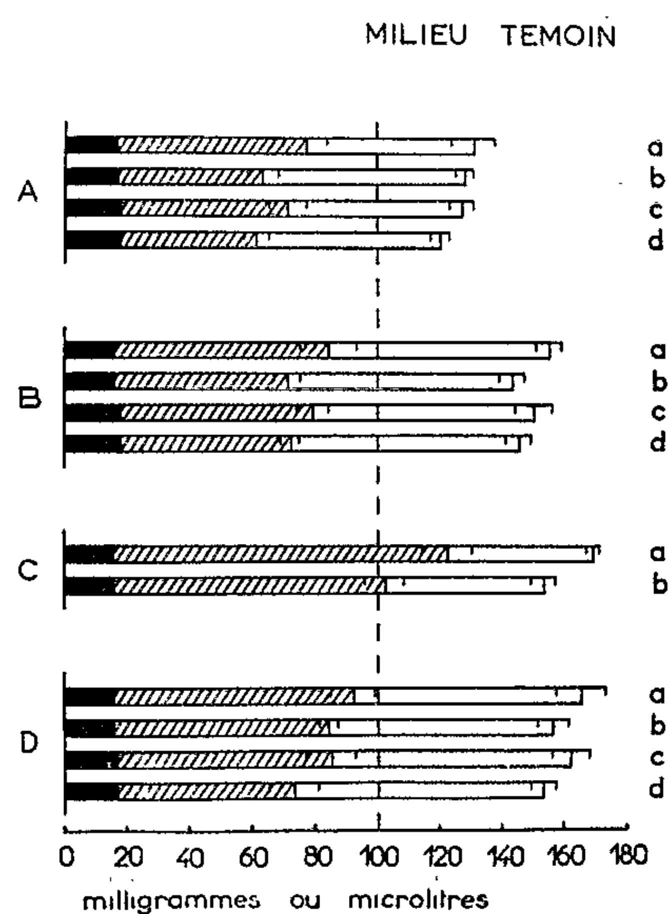
Dans une Note précédente (¹), nous avons montré que la réponse respiratoire des coupes de cortex cérébral de Rat à l'action d'une concentration en KCl de 0,1 M diminue, après un séjour de 0 à 24 h, à 0°C, en milieu glucosé et tamponné. Au cours de ces expériences, la répartition

Fig. 1. — Gonflement, espace accessible à l'inuline et espace non accessible à l'inuline des coupes de cortex cérébral de Rat.

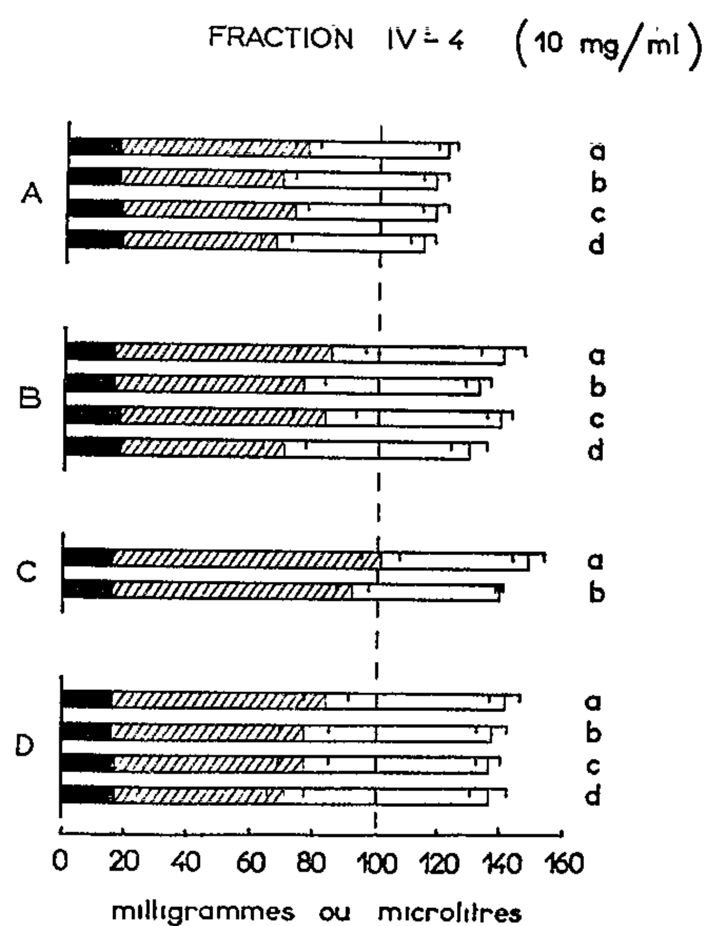
La longueur totale de chaque barre représente le poids (ou approximativement le volume) pour 100 mg de tissu frais non immergé. La portion située à droite de la ligne verticale en traits interrompus indique l'amplitude du gonflement. La portion en noir représente le poids sec. La portion en blanc représente le volume occupé par l'inuline. La portion hachurée, obtenue par différence, représente l'espace non accessible à l'inuline. Les crans placés de chaque côté des divisions indique l'écart-type des déterminations.

A, les coupes sont immergées 1 h à + 39°C; B, les coupes sont immergées 10 h à 0°C et 1 h à + 39°C; C, les coupes sont immergées 24 h à 0°C; D, les coupes sont immergées 24 h à 0°C et 1 h à + 39°C.

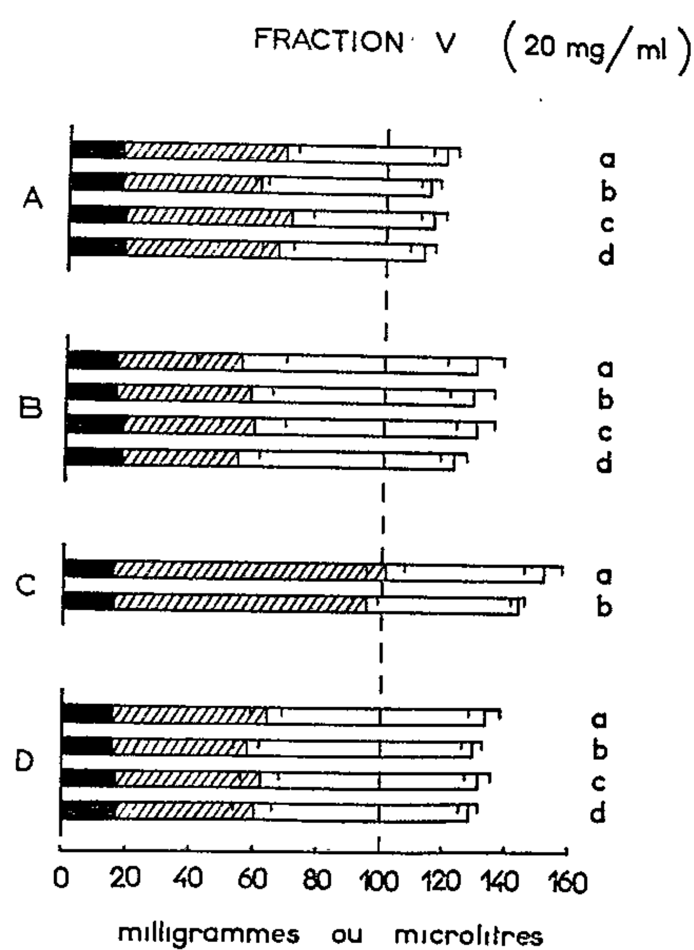
a et *b*, respectivement coupes 1 et 2 sans KCl 0,1 M;
c et *d*, respectivement coupes 1 et 2 avec KCl 0,1 M.



I : Expériences faites en milieu physiologique glucosé et tamponné au « tris » (¹) et renfermant 1 % d'inuline.



II : Expériences faites en milieu physiologique glucosé et tamponné au « tris », renfermant 1 % d'inuline et 10 mg/ml de la fraction IV-4 du plasma sanguin de Bœuf.



III : Expériences faites en milieu physiologique glucosé et tamponné au « tris », renfermant 1 % d'inuline et 20 mg/ml de la fraction V du plasma sanguin de Bœuf.

intratissulaire des ions K^+ et Na^+ est la même, quel que soit le niveau du cortex où sont effectuées les coupes. Parmi les substances aptes à rétablir la réponse respiratoire, les fractions des protéines du plasma sanguin obtenues par la méthode de précipitation à l'éthanol ([2]) ont été utilisées, la plus active étant la fraction IV-4 ([3]). Cette fraction renferme les α et β-globulines, mais elle est la plus riche en dérivés de l'acide N-acétyl-

neuraminique, qui sont les constituants des mucoprotéines et des mucopolysaccharides du sang (3).

Dans cette Note, nous rendons compte de l'influence exercée par la présence des fractions IV-4 et V (albumine) des protéines du plasma sanguin dans le milieu d'immersion des coupes du cortex cérébral de Rat, sur le volume des espaces tissulaires et sur la répartition des ions K^+ et Na^+ au niveau de ces espaces tissulaires.

Méthodes. — Les expériences sont conduites selon les mêmes techniques décrites antérieurement, en ce qui concerne les mesures de l'activité respiratoire des coupes, de la concentration en ions K^+ et Na^+ et les modalités de séjour des coupes, de 0 à 24 h, à 0°C (1). La répartition intratissulaire des ions K^+ et Na^+ est évaluée par rapport à l'espace accessible à l'inuline (« espace inuline ») et à l'espace non accessible à l'inuline (« espace non inuline ») des coupes de cortex cérébral maintenues dans les conditions précitées. Les mêmes expériences sont faites après addition au milieu d'incubation de la fraction IV-4 ou de la fraction V des protéines du plasma sanguin de Bœuf. L'inuline est dosée par la méthode colorimétrique au résorcinol (4). L'espace inuline est considéré comme étant égal au volume du liquide contenant la quantité d'inuline déterminée dans 100 mg de poids frais tissulaire. L'espace non inuline est égal au poids frais tissulaire après incubation soustrait de la somme du poids sec et de la valeur de l'espace inuline. En possession de ces données nous pouvons effectuer le calcul de la concentration en ions K^+ et Na^+ dans l'espace non inuline, en tenant compte des considérations d'ordre théorique inhérentes à l'application de la méthode à l'inuline dans la détermination des espaces (liquides) tissulaires [(4), (5)].

Résultats expérimentaux. — La figure 1 montre qu'en présence des fractions protéiques plasmiques il y a une nette diminution du gonflement tissulaire en absence ou en présence de KCl 0,1 M, notamment avec la fraction V. En considérant la répartition des liquides tissulaires dans les coupes du cortex cérébral, on constate que la diminution du gonflement tissulaire, par addition des deux fractions protéiques plasmiques est qualitativement différente selon la nature de ces fractions. Ainsi, après 10 h d'immersion à 0°C, et 1 h d'incubation à + 39°C, avec KCl 0,1 M, en présence de la fraction IV-4 (*fig.* 1, II), l'espace inuline est inférieur de 15 % (coupes 1) à celui dans le milieu témoin (*fig.* 1, I) et l'espace non inuline est pratiquement constant. Tandis qu'en présence de la fraction V (*fig.* 1, III) l'espace non inuline est inférieur de 20 % (coupes 1) à celui dans le milieu témoin (*fig.* 1, I), et l'espace inuline est pratiquement constant. Cette même comparaison est valable pour les expériences faites sans KCl 0,1 M.

La concentration en Na^+ dans l'espace inuline s'accroît après immersion de 0 à 24 h à 0°C et 1 h d'activité respiratoire à + 39°C, avec ou

sans KCl 0,1 M; cette augmentation étant inférieure en présence de la fraction IV-4. La concentration en K^+ dans l'espace inuline est pratiquement constante dans toutes les conditions. La concentration en K^+ dans l'espace non inuline augmente en présence des deux fractions protéiques et de KCl 0,1 M, par rapport au milieu témoin avec KCl 0,1 M. Le rapport suivant :

$$\frac{[K^+] \text{ dans l'espace non inutile} + [Na^+] \text{ dans l'espace non inuline}}{[K^+] \text{ dans le milieu d'immersion} + [Na^+] \text{ dans le milieu d'immersion}}$$

calculé après 10 h d'immersion à 0°C et 1 h d'activité respiratoire à + 39°C, avec KCl 0,1 M, pour les coupes 1, est égal à 0,81 pour le milieu témoin, 1,12 en présence de la fraction IV-4 et 1,34 en présence de la fraction V.

Conclusions. — La présence des fractions protéiques IV-4 et V du plasma sanguin de Bœuf, dans le milieu respiratoire des coupes de cortex cérébral de Rat, se traduit donc par une augmentation de la concentration en ions K^+ dans les espaces (liquides) tissulaires non accessibles à l'inuline. Mais le volume relatif de ces espaces est plus élevé en présence de la fraction IV-4, fraction assurant une efficace restauration de l'activité respiratoire, qu'en présence de la fraction V. Le site intracellulaire de fixation des ions K^+, responsables de la réponse respiratoire des coupes de cortex cérébral, pourrait se trouver dans des structures, de nature membraneuse [(6), (7)], non accessibles à l'inuline, représentant un hypothétique « troisième » espace tissulaire (8).

(*) Séance du 14 juin 1965.

(1) J. Gayet et J. L. Davrainville, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5206.
(2) E. J. Cohn, L. E. Strong, W. L. Hughes, D. J. Mulford, J. N. Ashworth, M. Melin et H. L. Taylor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 459.
(3) H. Mc Ilwain, *Chemical Exploration of the Brain*, Elsevier, Amsterdam, 1963.
(4) S. Varon et H. Mc Ilwain, *J. Neurochem.*, 8, 1961, p. 262.
(5) P. Joanny et H. H. Hillman, *J. Neurochem.*, 10, 1963, p. 655.
(6) H. Mc Ilwain, *Biochem. J.*, 90, 1964, p. 442.
(7) J. L. Davrainville et J. Gayet, *J. Neurochem.*, 12, 1965 (sous presse).
(8) K. A. C. Elliott, dans *Chemical Pathology of the Nervous System* (édité par J. Folch, P. I.), Pergamon, Oxford, 1961.

(*Laboratoire de Physiologie générale, Faculté des Sciences, 15, place Carnot, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

PHYSIOLOGIE. — *Curarisation comparée du diaphragme et du tibial antérieur du Lapin sous l'influence de quelques curares.* Note de MM. Jacques-R. Boissier, Pierre Viars et Pierre Simon, présentée par M. Léon Binet.

L'étude simultanée chez le même animal (Lapin) des réponses des muscles tibial antérieur et diaphragme aux excitations électriques de leurs nerfs moteurs a permis de montrer que, si les curares de type acétylcholinomimétique touchaient plus précocement et plus intensément le tibial antérieur, les curares de type curarimimétique touchaient d'abord le diaphragme, de façon plus intense mais plus fugace.

Depuis les travaux de Vulpian, il est admis que la paralysie musculaire provoquée par les curares ne frappe pas en même temps et avec la même intensité les différents groupes musculaires. Sont atteints, dans l'ordre : les releveurs des paupières, les muscles du globe de l'œil, les extenseurs de la nuque, les muscles des membres, les muscles abdominaux, les muscles intercostaux, la langue, la glotte et enfin le diaphragme.

Aucune vérification expérimentale directe n'ayant jamais été apportée, nous avons tenté de suivre la curarisation, chez le même animal — ici le Lapin — d'une part au niveau du tibial antérieur, d'autre part au niveau du diaphragme.

Dans ce but, nous enregistrons les contractions du tibial antérieur du lapin anesthésié (pentobarbital, 15 mg/kg; uréthanne, 1,2 g/kg à raison de 1/3 dans la veine marginale de l'oreille et 2/3 par voie intrapéritonéale) consécutives à l'excitation du nerf sciatique (5 V; 5 ms; stimulation toutes les 10 s). Chez le même animal thoracotomisé, les contractions du diaphragme sont enregistrées après stimulation du nerf phrénique droit (même paramètres), la technique détaillée de la préparation du diaphragme ayant été décrite antérieurement ([1]).

Les produits suivants ont été injectés en 30 s dans la veine jugulaire :

d-tubocurarine (chlorhydrate)	0,08	à	0,3	mg/kg
Gallamine (triiodoéthylate)	0,4	à	0,8	»
Thiamine (chlorhydrate)	50	à	200	»
Succicurarium	0,2	à	0,4	»
Décaméthonium	0,10	à	0,15	»

Les solutions ont été préparées de telle sorte que les animaux reçoivent toujours 1 ml/kg. Une cinquantaine d'animaux ont été utilisés.

Nous avons représenté sur le tableau les résultats obtenus en choisissant pour chaque produit la dose ayant permis de mettre le mieux en évidence dans le temps et en intensité une dissociation entre la curarisation du diaphragme et celle du tibial antérieur.

Nombre de lapins utilisés.		Dose en mg/kg i. v.	Diaphragme.		Tibial antérieur.	
			T. M. C.	% C.	T. M. C.	% C.
5	(*d*-tubocurarine)	0,08	1,5	53	5,7	31
4	(gallamine)	0,8	1	100	7,8	86
5	(thiamine)	100	1,3	92	3,4	80
3	(succicurarium)	0,1	(*)	7	7,3	91
7	(décaméthonium)	0,3	(**)	20	4,1	79

T. M. C., temps moyen en minutes d'obtention de la curarisation optimale.

% C pourcentage moyen de diminution de l'amplitude des réponses.

(**) Deux lapins n'ont subi aucune paralysie du diaphragme. Le troisième a présenté une curarisation optimale après 4,7 mn.

(**) Trois lapins n'ont subi aucune paralysie du diaphragme. Les autres ont présenté une curarisation optimale après 6, 8, 3 et 6 mn.

S'il apparaît donc que les curares acétylcholinomimétiques provoquent bien la paralysie du diaphragme avant celle du tibial antérieur, cette paralysie étant à la fois plus précoce et plus intense, nous avons obtenu des résultats moins conformes aux données classiques avec les autres substances utilisées. En effet, la *d*-tubocurarine, la gallamine et la thiamine entraînent une curarisation du diaphragme toujours plus précoce que celle du tibial antérieur et presque toujours plus intense et moins durable.

Il semblerait digne d'intérêt de connaître dans quelle mesure ces résultats peuvent être retrouvés chez d'autres espèces animales et, en particulier, chez l'Homme. Il est important de noter que nos expériences ont été réalisées au stade de la paralysie dite de Claude Bernard alors que, au cours de l'utilisation thérapeutique des curares, on ne dépasse jamais la paralysie dite de Vulpian, les réflexes et mouvements volontaires étant impossibles et les excitations au niveau des nerfs moteurs restant efficaces.

(1) J.-R. Boissier, P. Viars et P. Simon, *J. Physiol.* (Paris), 1965 (sous presse).

(*Institut de Pharmacologie, Faculté de Médecine, 15, rue de l'École-de-Médecine, Paris, 6e.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Ovulation déclenchée dans le syndrome de Stein-Leventhal par les hormones* FSH *et* LH *extraites de l'urine de femmes ménopausées*. Note (*) de MM. **Renzo Grattarola** et **Marian Jutisz** présentée par M. Robert Courrier.

L'ovulation a pu être déclenchée chez deux malades sur trois présentant le syndrome de Stein-Leventhal, traitées avec les préparations hormonales FSH et LH provenant uniquement de l'urine de femme ménopausée.

Pour déclencher l'ovulation chez la Femme, les auteurs utilisent en général soit des préparations de FSH hypophysaire humaine [(1), (2)], soit des préparations de gonadotropines de femme ménopausée (HMG) [(3), (4), (5)], associées à l'hormone chorionique humaine (HCG). A notre connaissance, personne n'a pu obtenir jusqu'à présent l'ovulation chez la femme à cycle anovulatoire ou présentant une aménorrhée, sans intervention de l'HCG.

Nous rapportons dans cette Note les résultats du traitement de trois cas présentant le syndrome de Stein-Leventhal avec les préparations hormonales FSH et LH provenant uniquement de l'urine de femme ménopausée, donc d'origine hypophysaire. Chez deux malades sur trois traitées, nous avons pu déterminer l'ovulation.

Matériel et méthodes. — Les hormones FSH et LH de l'urine de femme ménopausée ont été préparées (6) suivant un procédé décrit précédemment [(7), (8)]. Les dosages biologiques spécifiques des activités FSH et LH dans ces préparations ont été effectués chez le Rat de souche Holtzman respectivement par la méthode de Steelman et Pohley (9) et par la méthode de Parlow [(10), (11)]. Quand ce travail fut commencé, l'étalon international de gonadotropines humaines n'avait pas encore été établi. Nous nous sommes donc servis, pour étalonner nos substances, des préparations de FSH et de LH de mouton fournis par « The National Institutes of Health » (12), après avoir vérifié que les courbes de réponses donnent la même pente. L'analyse statistique des résultats des dosages biologiques a été faite suivant les techniques décrites précédemment [(8), (13)].

Nous avons réuni dans le tableau I les résultats de ces dosages. Il résulte de l'examen de ce tableau que la FSH se trouve concentrée dans la frac-

Explication de la Planche

Fig. 1. — Coupe histologique de l'ovaire dans le cas n° 1 (B. G.) après le traitement hormonal.

Fig. 2. — Coupe histologique de l'ovaire dans le cas n° 3 (L. M.) après le traitement hormonal.

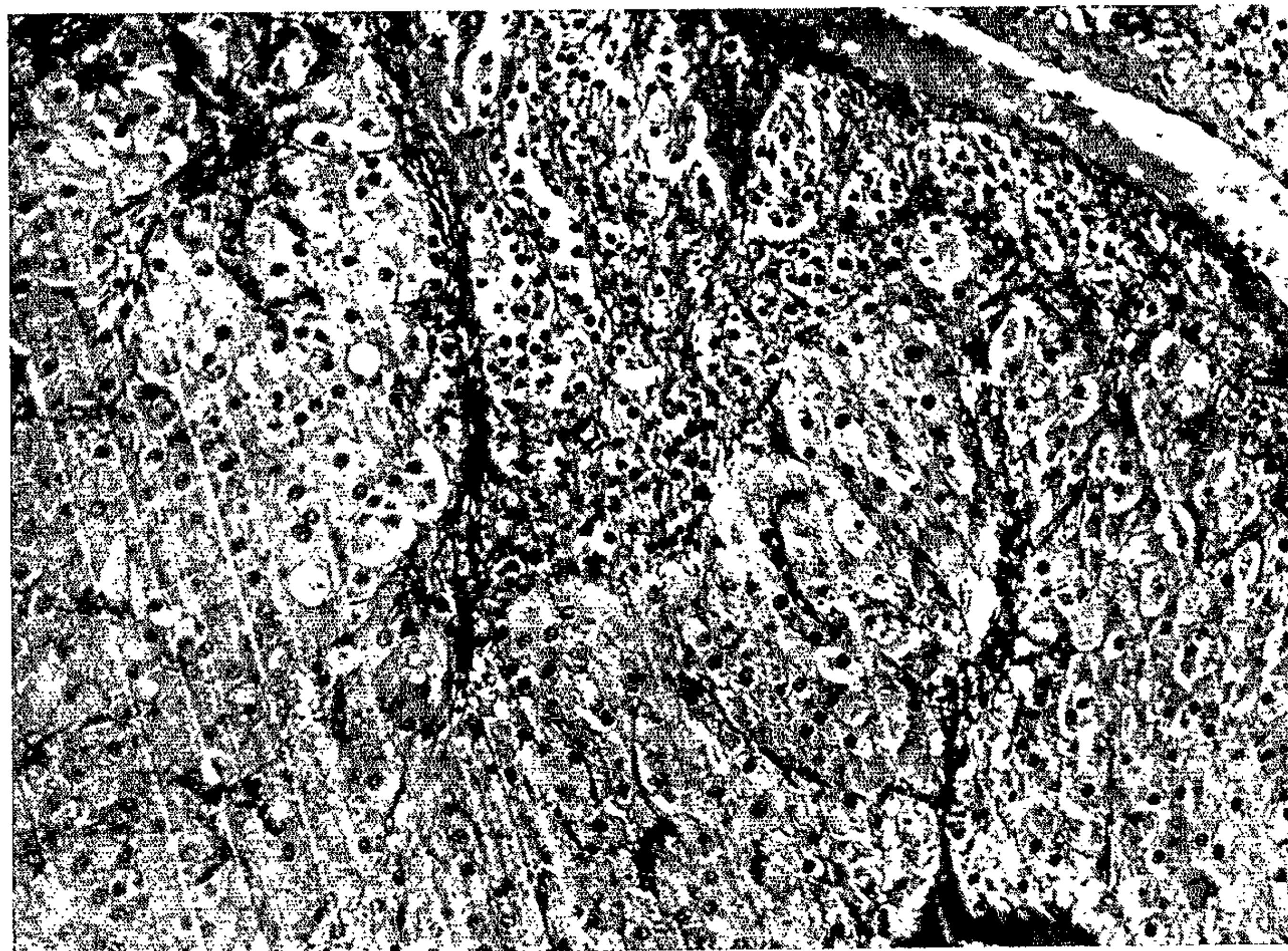


Fig. 1.

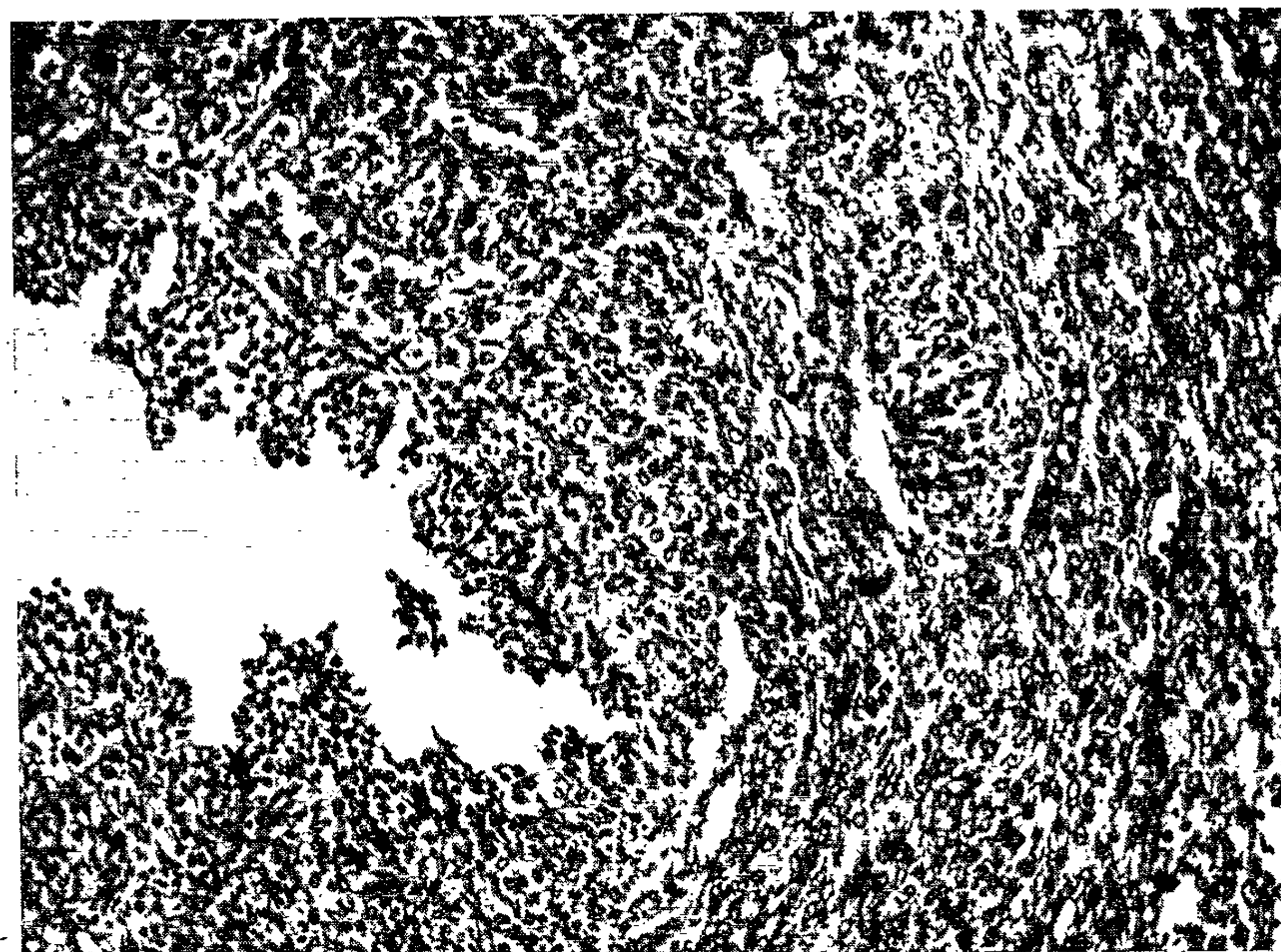


Fig. 2.

tion I et la LH dans la fraction II. La séparation de ces deux activités par la méthode utilisée n'est pas complète mais suffisante, ainsi que nous l'avons constaté, pour l'application clinique de ces produits.

Trois malades présentant le syndrome de Stein-Leventhal ont été sélectionnées. Une radiographie du bassin après un pneumopéritoine a montré une hypertrophie ovarienne chez ces malades. De plus, les dosages suivants ont été faits dans les urines : 17-cétostéroïdes (androstène-5 ol-3β one-17, (5β) androstanol-3β one-17, androstérone) par la méthode de Bush et Mahesh [14] et le pregnandiol par la méthode de Kloper et coll. [15] après chromatographie en couche mince.

TABLEAU I.

Activités biologiques des fractions FSH et LH

Étalons utilisés : NIH-FSH-S1 et NIH-LH-S3.

Les dosages biologiques ont été faits pour la FSH, par la méthode de Steelman et Pohley [9], et pour la LH, par la méthode de Parlow [[10], [11]].

R. A., rapport des activités $\frac{\text{Étalon}}{\text{Inconnue}}$ avec intervalle de confiance pour $p = 0{,}05$; λ, indice de précision.

	Activité FSH.		Activité LH.	
Fraction.	R. A.	λ.	R. A.	λ.
I (FSH)........	0,0664 (0,0368-0,1196)	0,23	0,0005 (0,0002-0,0016)	0,47
II (LH).........	0,0144 (0,0049-0,0419)	0,29	0,0020 (0,0007-0,0060)	0,48

Le traitement suivant a été appliqué pendant 7 jours : injection intramusculaire quotidienne de 10 mg de FSH pendant les 3 premiers jours, puis de 5 mg de FSH plus 10 mg de LH pendant les 3 jours, et, le lendemain de cette dernière injection, administration de 10 mg de FSH. 24 h après la fin du traitement, une laparotomie a été pratiquée avec résection cunéiforme de l'ovaire. L'examen histologique de la section de l'ovaire a été pratiqué dans tous les cas.

RÉSULTATS CLINIQUES. — *Premier cas :* B. G. âgée de 19 ans, a été réglée à 14 ans. Les périodes menstruelles sont très éloignées (tous les 90 à 120 jours) et très peu abondantes. L'hirsutisme sur les bras, les cuisses, les jambes et le visage apparaît progressivement après l'installation des règles.

Les résultats des dosages des stéroïdes urinaires ont été rapportés dans le tableau II. La quantité de 17-cétostéroïdes étant élevée, la malade a été soumise à un rétropneumopéritoine avec tomographies en série, mais cet examen ne nous a pas permis de mettre en évidence d'anomalie au niveau des surrénales. La fluctuation des stéroïdes urinaires a été suivie pendant et après le traitement et les résultats de ces dosages ont été consignés dans le tableau II. On constate à la suite du traitement une forte diminution des 17-cétostéroïdes sans augmentation du pregnandiol.

L'examen histologique de la section de l'ovaire a montré l'existence d'un corps jaune avancé (*fig.* 1).

Deuxième cas : M. L. âgée de 17 ans, a été réglée à 13 ans. A 14 ans elle présente une aménorrhée complète. En même temps apparaît progressivement l'hirsutisme.

Le tableau II montre les résultats des dosages des stéroïdes urinaires avant, pendant et après le traitement hormonal. On constate, comme précédemment, à la suite du traitement, une diminution de la quantité de 17-cétostéroïdes mais le taux du pregnandiol reste stationnaire. L'examen histologique de la section de l'ovaire montre la formation d'un corps jaune.

Troisième cas : L. M. âgée de 24 ans, a été réglée à 14 ans. Jusqu'à l'âge de 16 ans la menstruation est régulière, tous les 28 jours; après cet âge les règles sont devenues rares, tous les 6 à 7 mois, jusqu'à 19 ans. Elle présente alors une aménorrhée complète. La malade se rase depuis l'âge de 15 ans et présente de l'hirsutisme sur le menton, les lèvres, les bras, les cuisses et les jambes.

Les résultats des dosages avant, pendant et après le traitement ont été consignés dans le tableau II. Après le traitement hormonal le taux des 17-cétostéroïdes urinaires a augmenté considérablement et celui de la progestérone a légèrement diminué. L'examen histologique de l'ovaire a montré l'hypertrophie marquée de la thèque interne tout autour des follicules, cette hypertrophie étant due à l'hyperplasie des cellules thécales (*fig.* 2).

TABLEAU II.

Trois cas de syndrome de Stein-Leventhal traités par FSH et LH.
Effet sur les stéroïdes urinaires.

Traitement : 1re phase (FSH seule) : 10 mg de FSH par jour pendant 3 jours; 2e phase (FSH + LH) : 5 mg de FSH + 10 mg de LH par jour pendant 3 jours, suivis, 24 h après, de 10 mg de FSH (sauf dans le cas n° 3).

Les taux des stéroïdes urinaires sont exprimés en milligrammes par 24 h.

	Avant Traitement.		Traitement. 1re phase (FSH seule).		Traitement. 2e phase (FSH + LH).		
Malade.	17-cétostéroïdes.	Prégnandiol.	17-cétostéroïdes.	Prégnandiol.	17-cétostéroïdes	Prégnandiol.	Remarques
Cas N° 1 (B. G. 19 ans)....	55,1	1,5	19,6	0,8	12,5	1,2	Menstruation Présence de corps jaune
Cas N° 2 (M. L. 17 ans)....	14,9	1,5	5,1	1,2	5,3	1,2	Id.
Cas N° 3 (L. M. 24 ans)....	1,9	2,0	24,7	1,3	23,0	0,7	Pas de menstruation Hypertrophie de la thèque interne

Conclusion. — Nous avons montré dans la présente étude qu'il était possible de déterminer l'ovulation chez la Femme sans intervention de l'HCG, en utilisant uniquement la FSH et la LH urinaires, à condition d'employer des doses et une posologie appropriées de ces hormones. Nous avons choisi délibérément pour cette étude des cas présentant le syndrome de Stein-Leventhal car les ovaires hypertrophiés de ces malades sont entourés d'une épaisse couche corticale et ne présentent jamais de corps jaunes. Dans les deux premiers cas étudiés nous avons pu provoquer l'ovulation. Dans le troisième cas, le traitement a échoué. L'examen histologique de l'ovaire de cette malade a montré une hypertrophie de la thèque interne que nous attribuons à une stimulation hormonale excessive des cellules thécales avec, comme conséquence, une sécrétion accrue des 17-cétostéroïdes et l'absence de lutéinisation. Nous pensons qu'en utilisant des préparations plus purifiées de FSH et de LH de l'urine de femme ménopausée il serait possible de mieux ajuster la proportion de ces deux hormones afin d'obtenir une stimulation optimale de la thèque interne et d'adapter ainsi le traitement à chaque cas particulier.

Nous croyons qu'une thérapeutique hormonale appropriée peut ouvrir la voie à un traitement médical du syndrome de Stein-Leventhal.

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) C. A. Gemzell, E. Diczfalusy et G. Tillinger, *J. Clin. Endocrinol. Metab.*, 18, 1958, p. 1333.
(2) C. L. Buxton et W. Herrmann, *Amer. J. Obst. Gynec.*, 81, 1961, p. 584.
(3) B. Lunenfeld, S. Sulimovici, E. Rabau et A. Eshkol, *C. R. Soc. Franc. Gynec.*, 32, 1962, p. 346.
(4) E. Rosemberg, J. Coleman, N. Gibree et W. Mc Gillivray, *Fertil. and Steril.*, 13, 1962, p. 220.
(5) N. Pasetto et G. Montanino, *Acta Endocr.*, 47, 1964, p. 1.
(6) Les hormones FSH et LH de l'urine de femme ménopausée ont été préparées pour nous par les Laboratoires Sérobiologiques, Nancy (Meurthe-et-Moselle).
(7) M. Jutisz, M. Theoleyre, A. Colonge et R. Courrier, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 44, 1962, p. 83.
(8) M. Jutisz, M. Theoleyre, A. Colonge et R. Courrier, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1195.
(9) S. L. Steelman et F. M. Pohley, *Endocrinology*, 53, 1953, p. 604.
(10) F. Parlow, *Fed. Proc.*, 17, 1958, p. 402.
(11) F. Parlow, in A. Albert, *Human Pituitary Gonadotrophins*, Thomas publ., 1961, p. 300.
(12) Les étalons FSH et LH ont été obtenus de « The Endocrinology Study Section, National Institutes of Health » Bethesda, Md. U. S. A.
(13) Les analyses statistiques ont été faites par M. G. Vassent au moyen du calculateur Control Data du Collège de France.
(14) I. E. Bush et V. G. Mahesh, *J. Endocrin.*, 18, 1959, p. 1.
(15) A. Klopper, E. A. Michie et J. B. Brown, *J. Endocrin.*, 12, 1955, p. 209.

(*Istituto Nazionale per lo studio e la cura dei Tumori, Piazzale Gorini, 22, Milano, Italie* et
Laboratoire de Morphologie expérimentale et Endocrinologie, Collège de France, 11, place Marcelin-Berthelot, Paris, 5e.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Dosage de l'adrénaline et de la noradrénaline dans les surrénales du fœtus et du nouveau-né de Rat.* Note de Mlle **Gabrielle Chéoux** et M. **Jacques Roffi**, présentée par M. Robert Courrier.

Dans les surrénales des fœtus de Rat, on peut doser la noradrénaline à partir de 16 jours et demi et l'adrénaline à partir de 17 jours et demi. Ensuite, les quantités respectives de ces deux amines augmentent. Dès le stade de 19 jours et demi, les glandes sont plus riches en adrénaline qu'en noradrénaline et le rapport adrénaline/adrénaline + noradrénaline reste constant à partir du stade de 21 jours et demi, jusqu'au 3e jour suivant la naissance.

Au cours des dernières années, différents auteurs ont dosé les catécholamines contenues dans les surrénales fœtales chez plusieurs espèces. Les résultats obtenus par des techniques de dosages différentes ont été souvent discordants. Ainsi Shepherd et West (1), utilisant en 1951 des méthodes de dosage par chromatographie et des dosages biologiques, concluaient de leurs études chez différentes espèces que l'amine des surrénales fœtales est la noradrénaline, bien qu'on puisse y déceler parfois de faibles quantités d'adrénaline. La même année, par dosages colorimétriques et biologiques, Hökfelt (2) notait l'apparition de l'adrénaline dans les surrénales de fœtus de Rat en fin de gestation, la noradrénaline restant cependant l'amine prédominante jusqu'à la naissance.

Plus récemment, grâce à des méthodes de dosages fluorométriques de ces catécholamines, on a pu déceler la présence d'adrénaline dans les surrénales fœtales à des stades plus précoces de la gestation chez l'Homme (3), le Mouton (4) et le Lapin (5). En ce qui concerne le Rat, Kamoun, Mialhe-Voloss et Stutinsky (6), utilisant la technique fluorométrique de von Euler et Floding (7), ont rapporté leurs résultats il y a quelques mois, alors que nous étudiions nous-mêmes la question.

Devant la différence entre les résultats rapportés par ces auteurs et ceux que nous avions enregistrés, nous avons décidé d'ajouter une méthode de dosage biologique (pression sanguine) aux deux méthodes que nous avions déjà mises en œuvre. La présente Note rapporte nos observations.

Matériel et techniques. — Tous les dosages ont été faits sur des animaux sacrifiés à 10 h du matin. La mère est assommée et les fœtus sont prélevés dans l'uterus. Ils sont très rapidement pesés puis décapités. Leurs surrénales sont prélevées et broyées dans 0,3 ml d'acide trichloracétique à 4 %. On procède suivant l'âge, soit par paire provenant d'un animal, soit par groupes de paires pris sur plusieurs fœtus. On a vérifié que la délipidation des extraits par l'éther était inutile. Trois techniques de dosages sont utilisées :

— dosage fluorométrique de l'adrénaline et de la noradrénaline, suivant la technique de von Euler et Lishajko (8);

— dosage biologique de l'adrénaline utilisant comme réactif l'uterus de Ratte vierge *in vitro*, suivant la méthode décrite par Gaddum et Lembeck ([9]);

— dosage biologique des deux catécholamines par mesure de l'activité hypertensive des extraits chez le Rat, d'après la technique de Landgrebe, Macaulay et Waring ([10]).

Au cours de ces mesures, on a comparé, pour les stades de 16 jours et demi, 17 jours et demi et 18 jours et demi, stades où la noradrénaline prédomine largement dans les surrénales, les effets hypertenseurs des extraits à ceux de doses connues de noradrénaline et, pour les stades suivants, à ceux de solutions connues d'adrénaline. La somme des deux amines dans les deux surrénales est ainsi exprimée par un équivalent en noradrénaline pour les stades les plus jeunes et en adrénaline à partir de 19 jours et demi.

Résultats. — Le tableau I présente les résultats obtenus par fluorométrie. La quantité de noradrénaline présente dans les surrénales peut être évaluée dès le stade de 16 jours et demi. Cette quantité augmente au cours de la gestation et pendant les trois jours qui suivent la naissance. L'adrénaline, qu'on n'a pu mettre en évidence à 16 jours et demi, par des dosages portant sur cinq à sept paires de surrénales, peut être dosée à partir du stade de 17 jours et demi. Dès le stade de 19 jours et demi, la quantité d'adrénaline est supérieure à celle de noradrénaline : le rapport adrénaline/adrénaline + noradrénaline atteint 0,81 au stade de 21 jours et demi et garde sensiblement la même valeur les jours suivants.

TABLEAU I.

Dosages fluorométriques.

Age (jours).	Nombre de fœtus.	Nombre de dosages.	10^{-3} µg par paire de glandes. Adrénaline.	10^{-3} µg par paire de glandes. Noradrénaline.	$\frac{\text{adr.}}{\text{adr.} + \text{nor.}}$
16 1/2	35	5	–	18	–
17 1/2	22	3	6	23	0,20
18 1/2	18	4	13	34	0,28
19 1/2	41	10	70 (± 9) (*)	28 (± 8)	0,71
20 1/2	16	5	104 (±29)	51 (±22)	0,67
21 1/2	26	10	180 (±26)	42 (± 7)	0,81
Nouveau-nés	7	7	282 (±31)	83 (±19)	0,77
1 1/2	6	6	404 (±71)	125 (±29)	0,76
2 1/2	7	7	525 (±59)	120 (±16)	0,81
3 1/2	5	5	694 (±47)	165 (±49)	0,80

(*) Intervalle de confiance, calculé pour $p = 0,05$.

Le tableau II présente les résultats des dosages biologiques sur l'uterus de Ratte et sur la pression artérielle du Rat.

TABLEAU II.

Dosages biologiques.

Age (jours).	Dosage uterus. Nombre de fœtus.	Nombre de dosages.	Adr. 10^{-3} µg par paire.	Écart (%) (*).	Dosage pression artérielle. Nombre de fœtus.	Nombre de dosages.	Équivalent 10^{-3} µg par paire. Adrénaline.	Noradrénaline.	Écart (%) (*).
16 1/2.......	23	4	–	–	18	1	–	25	+39
17 1/2.......	14	4	6	0	24	2	–	35	+21
18 1/2.......	12	5	13	0	20	2	–	50	+ 6
19 1/2.......	10	6	65	– 7	30	3	98	–	0
20 1/2.......	3	3	100	– 4	35	5	162	–	+ 5
21 1/2.......	9	9	159	–12	56	9	259	–	+ 7
Nouveau-nés...	3	3	233	–17	9	3	430	–	+18
1 1/2.......	9	8	295	–27	9	3	547	–	+ 3
2 1/2.......	11	3	657	+25	9	3	720	–	+12
3 1/2.......	5	5	724	+ 4	9	3	850	–	– 1

(*) Écarts entre les résultats du dosage biologique et ceux du dosage fluorométrique, exprimés en pour-cent de ces derniers.

Si l'on compare nos résultats à ceux de Kamoun, Mialhe-Voloss et Stutinsky (6), on constate qu'ils sont dans l'ensemble concordants pour l'adrénaline mais différents pour la noradrénaline, nos valeurs étant beaucoup plus faibles. Les divergences proviennent sans doute des méthodes utilisées. Ces auteurs ont effectué leurs dosages suivant la technique de von Euler et Floding (7), à laquelle on préfère aujourd'hui celle de von Euler et Lishajko (8) que nous avons employée. Dans nos essais, les dosages biologiques ont confirmé dans l'ensemble les résultats obtenus par fluorométrie : les surrénales du fœtus de Rat en fin de gestation et du nouveau-né sont plus riches en adrénaline qu'en noradrénaline. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Roffi (11), chez les fœtus de 16 jours et demi et de 21 jours et demi. Nous retrouvons aussi les résultats d'Eränkö et Raïsänen (12) qui ont montré, par méthode histochimique et fluorométrique, la constance du rapport adrénaline/adrénaline + noradrénaline à partir de la naissance.

Discussion. — Nous n'avons pas exprimé les résultats par unité de poids des surrénales car, si ce poids augmente rapidement jusqu'à 20 jours et demi (13), ceci ne correspond pas à un accroissement parallèle du volume médullaire. En effet, selon Josimovich, Ladmann et Deane (14), le volume médullosurrénalien reste constant entre 16 jours et demi et 19 jours et demi, puis subit une croissance brutale qui le fait passer de 0,002 à 0,008 mm^3 entre 19 jours et demi et 20 jours et demi. Cette croissance se poursuit moins rapidement au cours des jours suivants. Si l'on essaie, à titre indicatif, de rapporter les résultats de nos dosages fluorométriques aux mesures

de volume de ces auteurs, les taux d'adrénaline par millimètre cube de médullosurrénale seraient les suivants, pour les divers stades :

17 jours et demi.........	1,5 μg	20 jours et demi..........	6,5 μg
18 » »	5,5 »	21 » »	7,5 »
19 » »	17 »	Nouveau-né..............	7,5 »

La diminution de la teneur en adrénaline entre 19 jours et demi et 20 jours et demi correspond peut-être au début de la sécrétion. Un tel calcul reste cependant incertain puisque les mesures de volume et les dosages n'ont pas été effectués sur la même souche de Rat.

Il est intéressant de remarquer, d'autre part, qu'entre 18 jours et demi et 19 jours et demi, la quantité d'adrénaline présente dans les surrénales s'accroît brusquement de quatre fois sa valeur sans variation notable de la noradrénaline. Chez le Lapin, on constate également une brusque augmentation de la quantité d'adrénaline dans les surrénales fœtales, entre 22 et 24 jours de gestation ([5]).

([1]) D. M. SHEPHERD et G. B. WEST, *Brit. J. Pharmacol.*, 6, 1951, p. 665.
([2]) B. HÖKFELT, *Acta Physiol. Scand.*, 25, suppl. 92, 1951.
([3]) R. E. GREENBERG et J. LIND, *Pediatrics*, 27, 1961, p. 904.
([4]) R. S. COMLINE et M. SILVER, *J. Physiol.*, London, 156, 1961, p. 424.
([5]) J. ROFFI, *J. Physiol.*, 56, n° 3, 1964, p. 434.
([6]) A. KAMOUN, C. MIALHE-VOLOSS et F. STUTINSKY, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3079.
([7]) U. S. VON EULER et I. FLODING, *Acta Physiol. Scand.*, 33, suppl. 118, 1955, p. 45.
([8]) U. S. VON EULER et F. LISHAJKO, *Acta Physiol. Scand.*, 45, 1959, p. 122.
([9]) J. H. GADDUM et F. LEMBECK, *Brit. J. Pharmacol.*, 4, 1949, p. 401.
([10]) F. W. LANDGREBE, M. H. F. MACAULAY et H. WARING, *Proc. Roy. Soc. Edinburgh*, 62, B, 1946, p. 202.
([11]) J. ROFFI, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1267.
([12]) O. ERÄNKÖ et L. RAÏSÄNEN, *Endocrinology*, 60, 1957, p. 753.
([13]) A. COHEN, *Arch. Anat. micr. Morph. expér.*, 52, 1963, p. 277.
([14]) J. B. JOSIMOVICH, A. J. LADMANN et H. W. DEANE, *Endocrinology*, 54, 1954, p. 627.

(*Laboratoire de Physiologie comparée, Faculté des Sciences, 9, quai Saint-Bernard, Paris, 5e.*)

NUTRITION. — *Caractères de l'activité de la désoxyribonucléase* II *du foie de Cobaye en avitaminose* C *aiguë*. Note (*) de Mme **Yvonne Hitier** (1), présentée par M. Jean Roche.

L'avitaminose C aiguë stimule les activités libre et totale de la DNase II hépatique du Cobaye. L'adjonction *in vivo* ou *in vitro* d'acide ascorbique abaisse le niveau élevé de ces activités sans le ramener à une valeur normale.

Il a été précédemment montré que l'activité de la DNase II hépatique du Cobaye est très fortement stimulée en avitaminose C aiguë (2). Toutefois, ces résultats comportent une certaine imprécision. En effet, ils ne distinguent pas les diverses formes d'activité de l'enzyme : activité libre, immédiatement disponible pour les réactions métaboliques, activité totale, somme de la précédente et de la part de la DNase II normalement détenue en réserve dans les structures subcellulaires, les lysosomes principalement et peut-être même exclusivement (3).

La question se pose donc de savoir si l'influence stimulante de l'avitaminose C s'exerce sélectivement sur l'une ou l'autre de ces formes d'activité ou indifféremment sur toutes à la fois. De plus, les perturbations de l'activité DNasique II du foie provoquées par cette carence vitaminique sont-elles irréversibles? Autrement dit peuvent-elles ou non être annulées ou atténuées par l'administration *in vitro* ou *in vivo* d'une surcharge en acide ascorbique effectuée dans la phase d'avitaminose C aiguë? Tels sont les deux objectifs du présent travail.

Les différentes formes d'activité de la DNase II sont mesurées par la technique de Kowlessar et coll. (4) en suivant les indications de Wattiaux et De Duve (5). L'activité libre est déterminée sur homogénat total en milieu saccharose 0,25 M incubé à pH 5,6 et à 37° durant 15 mn seulement, afin de réduire au minimum l'autolyse des organites subcellulaires et la sortie hors de leurs structures de la DNase II qui y est normalement détenue en réserve. Travaillant sur des préparations de lysosomes pures, Wattiaux et De Duve (5) limitent même à 10 mn la durée d'incubation de celles-ci. L'activité totale de l'enzyme est mesurée dans des conditions identiques aux précédentes, mais après addition au milieu d'incubation d'un détergent, agent de surface active, le Triton X-100. Un tel traitement libère quantitativement la part de l'enzyme normalement contenue dans les lysosomes. L'activité DNasique est exprimée en quantité de phosphore libéré en 15 mn.

L'expérimentation porte sur trois lots de cobayes mâles âgés d'un mois au départ : lot témoin nourri *ad libitum* (lot T); lot témoin restreint (lot TR, « pair-fed control »); lot carencé (lot C) recevant le régime synthé-

tique de Beaton et coll. [6] et sacrifiés au bout de 21 jours de traitement. Dans chacun de ces lots, les poids corporels moyens sont respectivement de 268, 223 et 151 g; ceux du foie, de 9,774, 7,788 et 5,479 g et la teneur en phosphore DNA par gramme de foie [déterminée par la méthode de Schmidt et Thannhauser, modifiée par Moulé [7]] de 226, 255 et 280 μg.

Les résultats permettent de dégager les faits suivants :

1° L'avitaminose C stimule très fortement l'activité libre de la DNase II. Le niveau de celle-ci dans le foie des sujets scorbutiques est aussi élevé que celui observé dans le foie des sujets témoins, après traitement de l'homogénat par le Triton X-100. L'activité libre de la DNase II hépatique dans le scorbut est donc identique à l'activité totale des sujets témoins. Le mécanisme en cause ne doit pas résider exclusivement dans une labilisation des lysosomes provoquant la libération de la part de l'enzyme qu'ils détiennent normalement en réserve. S'il en était uniquement ainsi, le traitement par le Triton X-100 des homogénats hépatiques des sujets carencés devrait être inefficace. Il ferait double emploi avec les effets identiques de l'avitaminose C sur la désintégration des lysosomes. Or, le traitement par le Triton X-100 triple l'activité DNasique II des sujets scorbutiques.

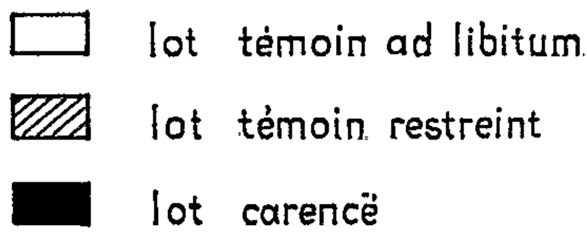
L'avitaminose C accroît donc simultanément les activités libre et totale de la DNase II hépatique. Comparée aux valeurs des témoins *ad libitum*, l'activité libre est même davantage accrue que l'activité totale. Ce fait permet de suggérer que la labilisation des membranes lysosomiques intervient pour une part dans la stimulation d'activité libre de l'enzyme provoquée par le scorbut. Cette influence stimulante est essentiellement le fait de la privation de la vitamine et non de la sous-alimentation qui caractérise le scorbut.

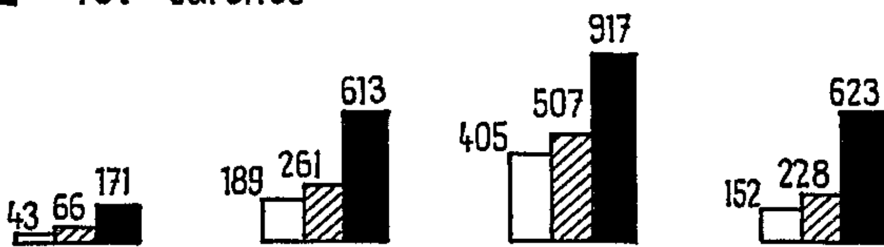
2° Une surcharge massive d'acide ascorbique, ajoutée *in vitro* ou administrée *in vivo* exerce incontestablement une influence dépressive sur le niveau anormalement élevé de la DNase II hépatique des sujets carencés. Mais cette influence dépressive est limitée, car elle est loin de rabaisser l'enzyme à son niveau normal d'activité indiquée sur la figure. Des deux modes d'administration de l'acide ascorbique, c'est l'adjonction *in vitro* qui est la plus efficace car elle diminue les activités libre et totale de l'enzyme des sujets carencés. Lorsque ceux-ci reçoivent *in vivo* l'acide ascorbique, seule l'activité libre est réduite chez 4/5 d'entre eux.

Quoi qu'il en soit, l'acide ascorbique inhibe donc partiellement le dérèglement de l'activité DNasique II du foie induite par le scorbut. En revanche, la surcharge en acide ascorbique ne modifie pratiquement pas l'activité de l'enzyme des lots témoins.

L'ensemble des résultats contribue à mettre en évidence la participation importante de l'acide ascorbique au contrôle de l'activité DNasique II

1.ACTIVITÉ LIBRE





2.ACTIVITÉ TOTALE

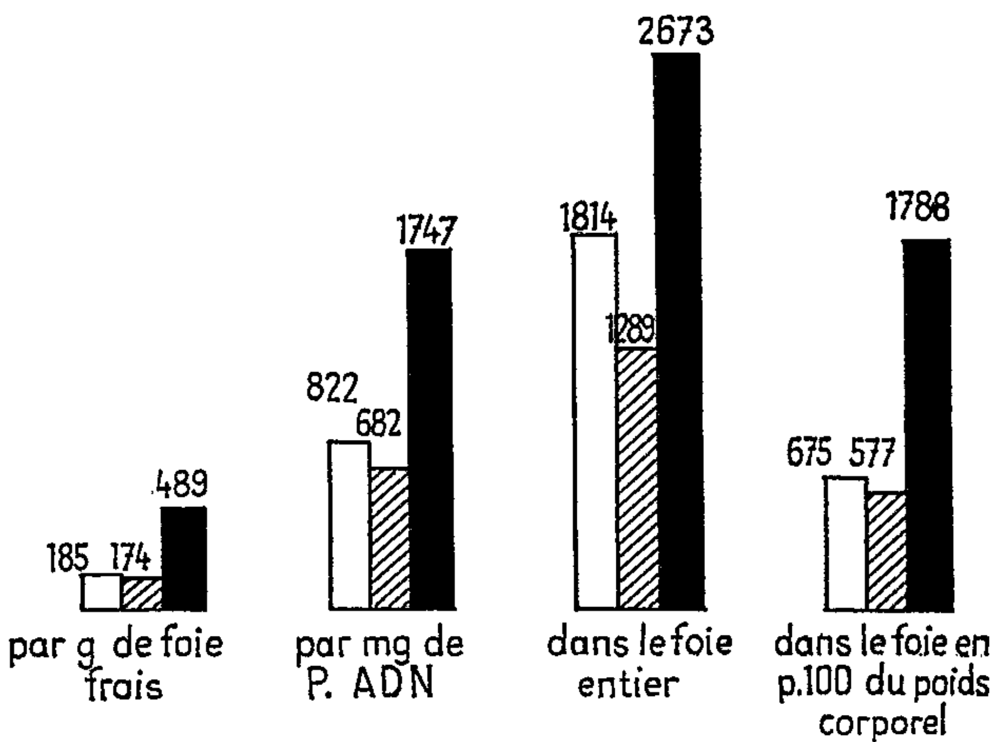


Fig. 1. — Activités libre et totale de la désoxyribonucléase II du foie de Cobaye témoin et carencé en acide ascorbique. Valeurs expérimentales en microgrammes de phosphore.

TABLEAU I.

Activités DNasiques II *du foie de Cobaye dans l'avitaminose* C. *Différences en pour cent par rapport aux lots témoins et significations statistiques de ces différences.*

Nature des lots.	Activité libre				Activité totale			
	par gramme de foie frais.	par milli-gramme P-DNA.	par foie entier.	par foie entier en % du poids corporel.	par gramme de foie frais.	par milli-gramme P-DNA.	par foie entier.	par foie entier en % du poids corporel.
TR comparé à T_2....	+ 56	+ 38	+ 25	+ 50	— 6	— 20	— 29	— 14
C » à T_1....	+301	+255	+126	+309	+164	+113	+ 47	+165
C » à TR_1...	+157	+135	+ 80	+172	+181	+156	+167	+210

Test de Keuls : $_1$, significatif, $p < 0,05$; $_2$, non significatif.

TABLEAU II.

Influence d'une surcharge d'acide ascorbique sur les activités DNasiquès II du foie de Cobaye scorbutique.

	Expérience *in vitro*.		Expérience *in vivo*.	
	1.	2.	1.	2.
Addition d'acide ascorbique...........	o	+ (*)	o	+ (**)
Activité DNasique II libre par gramme de foie frais........................	119 ± 9	92 ± 8,8	146 ± 16	95,4 ± 6
Différence (%)......................		-22_1		-34_2
Activité DNasique II totale par gramme de foie frais........................	429 ± 29	365 ± 17,9	457 ± 19	470 ± 68
Différence (%)......................		-15_1		$+3_2$
Nombre d'animaux expérimentés.......	4	4	5	6

(*) 100 μmole dans le milieu d'incubation.
(**) 175 mg pour 100 g de poids corporel en injection intrapéritonéale 24 h avant le sacrifice.
Test de Keuls : $_1$, $p < 0{,}05$; $_2$, non statistiquement significatitif.

du foie. Le mécanisme impliqué dans ce contrôle est complexe. Il relève, d'une part, de causes restant encore à élucider et vraisemblablement, d'autre part, du pouvoir protecteur de la vitamine C à l'égard de la structure des diverses particules intracellulaires et notamment des lysosomes.

(*) Séance du 31 mai 1965.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle S. Miguet.

(2) Y. HITIER et T. TERROINE, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2698.
(3) H. BEAUFRAY, D. S. BENDALL, P. BAUDHUIN et C. DE DUVE, *Biochem. J.*, 73, 1959, p. 623.
(4) O. D. KOWLESSAR, K. I. ALTMAN et L. H. HEMPELMANN, *Arch. Biochem. Biophys.*, 54, 1955, p. 355.
(5) R. WATTIAUX et C. DE DUVE, *Biochem. J.*, 63, 1956, p. 606.
(6) G. H. BEATON, D. M. HELLBUST, W. PAUL et A. M. WRIGHT, *J. Nut.*, 70, 1960, p. 321.
(7) Y. MOULÉ, *Arch. Sc. Physiol.*, 7, 1953, p. 241.

(*Centre de Recherches sur la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

BIOLOGIE. — *Recherches sur la neurosécrétion dans la chaîne nerveuse ventrale du Phasme,* Clitumnus extradentatus : *Les éléments neurosécréteurs.* Note (*) de Mme **Marie Raabe**, présentée par M. Étienne Wolff.

Quatre types différents de cellules neurosécrétrices existent dans la chaîne nerveuse ventrale de *Clitumnus.* Deux d'entre eux, localisés dans le ganglion sous-œsophagien et les ganglions abdominaux révèlent la présence de groupements disulfures ou sulfhydryles. Un autre type, réparti dans tous les ganglions jusqu'au 4e abdominal présente des modifications importantes en relation avec les conditions hygrométriques.

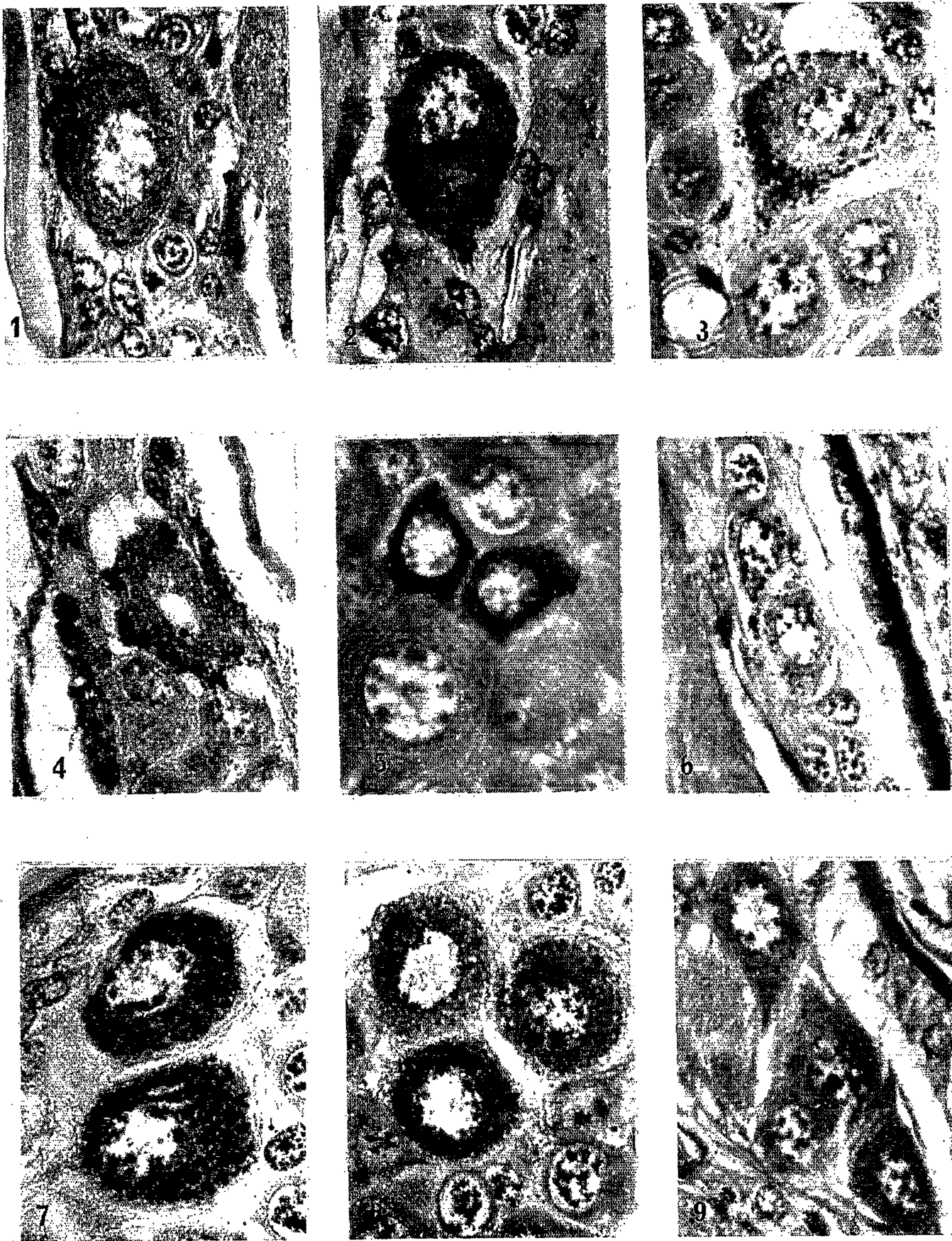
L'étude des différents ganglions de la chaîne nerveuse ventrale du Phasme, *Clitumnus extradentatus,* par plusieurs techniques histologiques de la neurosécrétion et par une technique histochimique de mise en évidence des groupements disulfures et sulfhydryles, le R. S. R. (Red sulfhydryl reagent) montre que les cellules neurosécrétrices peuvent être classées en quatre catégories dont les éléments diffèrent par leurs affinités tinctoriales, leur nombre, leur répartition et probablement leur signification physiologique.

Les cellules du type A sont mises en évidence par la fuchsine paraldéhyde, l'hématoxyline chromique de Gomori et l'azan, mais ne présentent pas de réaction positive au R. S. R. Ce sont d'assez grands éléments allongés dans le sens antéro-postérieur (30 à 35 $\mu \times 45$ à 50 μ) qui, dans certaines conditions physiologiques, contiennent de nombreux gros grains ronds dont on peut observer la présence dans l'axone qui s'oriente vers la partie centrale du ganglion. Elles sont disposées latéralement et sont au nombre de deux paires antérieures et une paire postérieure dans le ganglion sous-œsophagien, de deux paires antérieures dans les ganglions thoraciques et d'une paire dans les quatre premiers ganglions abdominaux dont le premier est soudé au ganglion métathoracique.

On observe dans ces cellules différentes étapes d'activité (*pl.* I, 1 à 4) qui sont particulièrement nettes après coloration à l'azan. Souvent elles ne contiennent pas du tout de grains et l'on distingue alors, soit très faiblement, soit distinctement, la présence de formations irrégulières plus ou moins abondantes et chromophiles selon les cas, dont la forme et la disposition rappellent un peu celles de dictyosomes. Il semble qu'il s'agisse dans ces cas d'une phase de décharge complète ou de repos de la cellule

Explication des Planches.

Planche I : Cellules neurosécrétrices de la chaîne nerveuse ventrale de *Clitumnus.* — 1 à 4 : les différents stades d'activité des cellules du type A; 5 : type B_1; 6 : type B_2; 7 à 9 : type C (7, cellules postérieures sous-œsophagiennes; 8, cellules centrales sous-œsophagiennes; 9, cellules thoraciques).


1
2
3
4
6
7
9

et des premières phases de l'élaboration du produit de sécrétion qui ont lieu probablement au voisinage de l'appareil de Golgi. Dans des stades ultérieurs on observe l'apparition des grains (3) qui coïncide souvent avec une disparition des formations chromophiles, ce qui s'explique si l'on admet que les très petits grains, une fois formés au contact des corps de Golgi, se déplacent et confluent pour donner des grains plus gros qui s'accumulent dans la partie périphérique de la cellule et particulièrement au voisinage du départ de l'axone. Dans un autre stade (4) correspondant probablement à une étape finale du cycle sécrétoire, on observe la présence de grandes vacuoles à la périphérie de la cellule, contre lesquelles subsistent encore quelques gros grains.

Il y a semble-t-il une transformation du produit élaboré au moment de la formation des grains car les affinités tinctoriales de ceux-ci ne sont pas exactement les mêmes que celles des formations chromophiles. Les grains se colorent fortement par l'azocarmin et l'hématoxyline chromique mais assez faiblement par la fuchsine paraldéhyde. Les formations chromophiles, au contraire, ont une affinité forte pour la fuchsine paraldéhyde, plus ou moins forte pour l'azocarmin et faible pour l'hématoxyline chromique.

Les cellules des types B_1 et B_2 présentent les unes et les autres une réaction positive au test des groupements disulfures et sulfhydryles et ont une forte affinité pour la fuchsine paraldéhyde et l'hématoxyline chromique, mais alors que les produits de sécrétion des secondes sont bien colorés par l'azocarmin, ceux des premières n'ont aucune affinité pour ce colorant. La taille de ces cellules est plutôt petite (20 à 25 μ : B_2; 25×30 μ : B_1).

Il n'existe dans toute la chaîne nerveuse ventrale que deux cellules B_1 juxtaposées situées dans la partie centrale périphérique dorsale du ganglion sous-œsophagien où elles apparaissent très distinctement car leur cytoplasme est rempli presque uniformément d'une substance fortement chromophile. Les cellules B_2 qui contiennent un nombre restreint de gros granules sont présentes dans tous les ganglions abdominaux où elles constituent deux groupes latéraux de trois cellules chacun.

Les cellules du type C s'opposent à différents points de vue aux types décrits précédemment. Alors que les produits de sécrétion des types A et B peuvent être mis en évidence, comme ceux de la *pars intercerebralis*, après fixation au Bouin, les produits de sécrétion des cellules du type C n'ont été décelés qu'après une fixation au Helly et une coloration à l'azan ce qui les apparente aux cellules neurosécrétrices tritocérébrales [Dupont-Raabe ([1]), Raabe ([2])]. Comme ces dernières elles ne retiennent ni la fuchsine paraldéhyde, ni l'hématoxyline chromique mais contiennent parfois quelques flaques phloxinophiles. Après coloration à l'azan, on y voit de nombreux petits grains groupés souvent en formations allongées qui ressemblent aux formations chromophiles des cellules A.

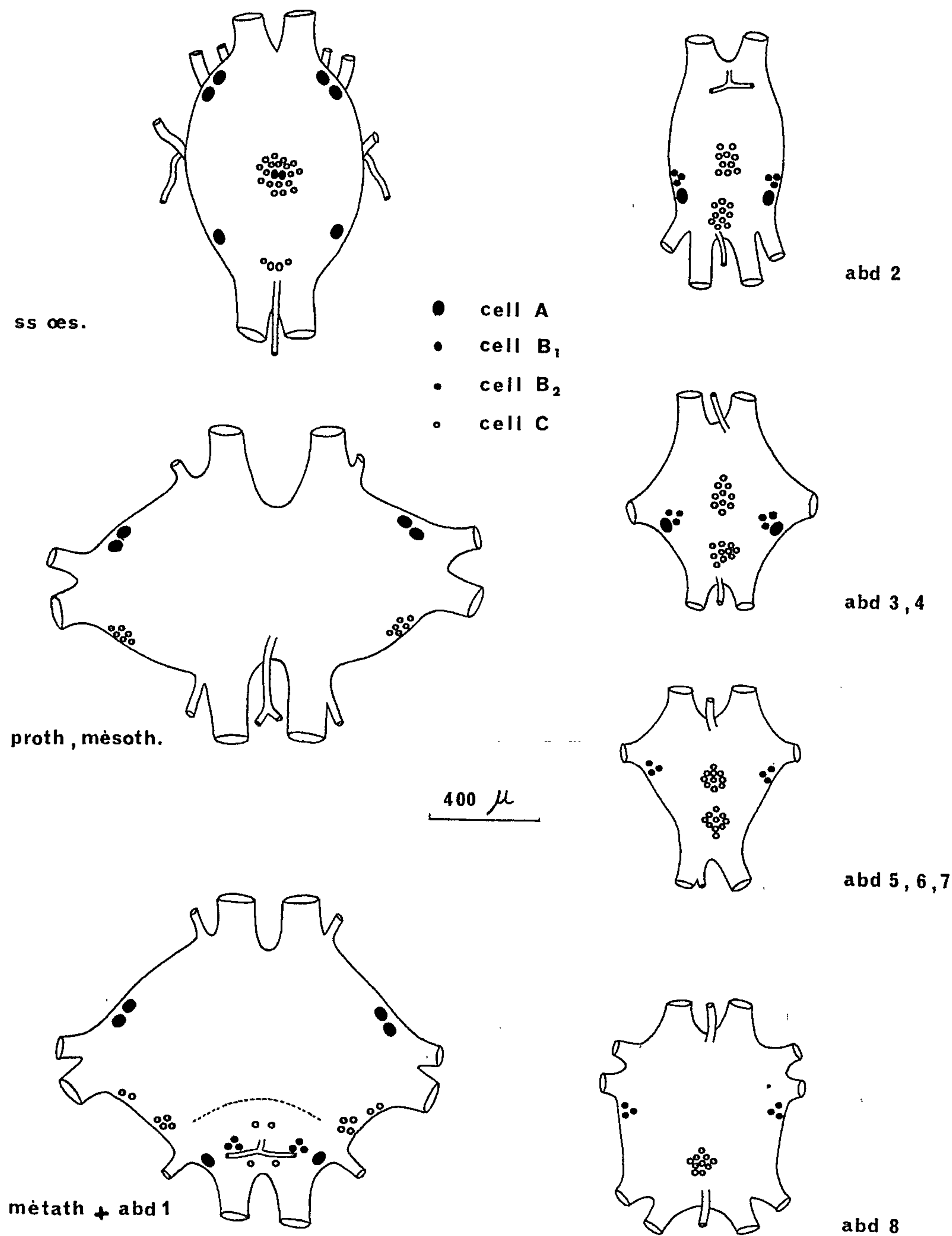

REPARTITION DES CELLULES NEUROSECRETRICES DANS LES GANGLIONS
ss œs.
cell A
cell B_1
cell B_2
cell C
abd 2
proth , mèsoth.
abd 3 , 4
400 μ
abd 5 , 6 , 7
mètath + abd 1
abd 8

Fig. 1 à 8.

Les cellules du type C sont assez nombreuses. On les trouve dans tous les ganglions. Elles sont assez petites dans les ganglions thoraciques (20 à 25 μ) où elles constituent deux amas latéraux, postérieurs de six cellules environ, de taille variable (30 à 50 μ) dans le ganglion sous-œsophagien et les ganglions abdominaux où l'on compte une vingtaine de cellules disposées autour du plan médian dans les régions postérieures et centrales.

En ce qui concerne la signification physiologique des cellules neurosécrétrices il ressort de recherches qui seront rapportées dans une Note suivante, que l'activité des cellules A est conditionnée essentiellement par les conditions hygrométriques dans lesquelles vivent les animaux. Les cellules sont riches en grains dans les conditions de forte humidité (70 à 80 % H. R.); elles en sont dépourvues dans les conditions de sécheresse (30 % H. R.) et également après la mue ou chez des animaux desséchés par suite du vieillissement. La présence de grains de sécrétion dans les cellules B_2 semble liée aux phénomènes de reproduction alors que les cellules B_1 apparaissent toujours remplies de produits chromophiles chez les mâles comme les femelles, les larves et les adultes et quels que soient l'âge des animaux et leurs conditions de vie.

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) *Zweites Intern. Symp. Neurosekretion, Springer Verlag*, 1957, p. 85-90.

(2) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1171.

(*Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences, 7, quai Saint-Bernard, Paris, 5e.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Origine des cellules de régénération antérieure chez* Syllis amica *Quatrefages* (*Annélide Polychète*). Note (*) de M. **Bénoni Boilly**, présentée par M. Étienne Wolff.

Les résultats obtenus par irradiations X dans l'étude de la régénération antérieure du Polychète *Syllis amica* montrent que les cellules régénératrices sont localisées dans le segment situé immédiatement en arrière de la section.

L'utilisation combinée d'irradiations X régionales et totales selon la technique de É. Wolff et F. Dubois ([1]) permet de localiser les éléments régénérateurs sollicités lors d'une section; associée à l'histologie, cette méthode constitue un excellent moyen de recherche de l'origine des cellules blastogénétiques.

Après l'avoir utilisée chez les Planaires ([2]) et les Oligochètes ([3]), F. Stephan-Dubois l'appliqua chez une Annélide Polychète à l'étude de l'origine des cellules de régénération postérieure ([4]). Reprenant la même technique sur un matériel différent, nous avons constaté dans la régénération caudale de *Syllis amica* Quatrefages l'absence de migration de cellules régénératrices. Ces dernières se localisent au niveau du dernier segment précédant la section [([5]), ([6])]. Si le problème de l'origine des cellules blastogénétiques chez les Annélides Polychètes a été abordé expérimentalement, il faut néanmoins remarquer que cette étude ne concerne que la régénération postérieure. Nous avons jugé intéressant d'appliquer cette technique de travail à l'étude de la régénération céphalique.

Matériel et techniques. — Nous avons utilisé des tronçons postérieurs du Syllidien *Syllis amica* Quatrefages ([7]) obtenus par section transversale au niveau de l'intersegment 50/51; les conditions expérimentales sont les mêmes que précédemment ([5]). Nous rappellerons que l'irradiation est pratiquée 48 h après la section, la dose employée étant de 30 000 r administrés en une seule séance.

Quatre types d'expériences ont été réalisés :

1. individus non irradiés mais anesthésiés pendant le même temps que dans les expériences suivantes;
2. irradiation totale;
3. irradiation localisée au premier segment suivant la section;
4. irradiation de l'ensemble du tronçon à l'exception du premier métamère placé en arrière de la section.

Lors des irradiations localisées, l'efficacité de l'irradiation des zones exposées et de la protection des zones soustraites à l'action des rayons a été testée à chaque expérience.

Résultats. — 1° *Série opératoire* (témoin). — L'anesthésie n'a aucune influence sur la régénération. Deux mois après l'opération, les vers ont régénéré un prostomium et un péristomium suivi de trois à quatre segments.

2° *Série opératoire.* — Dans pratiquement tous les cas, l'inhibition de la régénération céphalique est nette. Vingt jours après la section, tous les tronçons présentent, soit un petit blastème indifférencié, soit dans les cas les plus favorables une ébauche de prostomium généralement dépourvue d'antennes et de palpes. Le régénérat antérieur, qui se maintient dans cet état pendant toute la durée des observations (sept semaines), ne présente jamais de métamérisation.

3° *Série opératoire.* — Dans cette expérience, où seul le premier segment suivant la section a été soumis à l'action des rayons X, le comportement des tronçons postérieurs est identique à celui des individus irradiés totalement.

4° *Série opératoire.* — Les fragments, dont seul le métamère contigu à la section n'a pas été irradié, régénèrent de la même manière que les témoins.

Discussion et conclusion. — Des tronçons postérieurs de *Syllis amica* Quatrefages soumis, 48 h après l'amputation, à une irradiation X totale ou localisée au premier segment suivant la section, ne présentent pas de régénération antérieure. Par contre, des parties postérieures de vers dont seul le premier segment n'a pas subi l'action des rayons X régénèrent normalement. La mise en place du régénérat est donc uniquement liée à l'intégrité des tissus du premier métamère. Ces observations montrent que les cellules de régénération antérieure sont localisées dans le segment situé immédiatement en arrière de la section. Ce résultat, confirmé d'ailleurs par une étude histologique dont les résultats seront exposés ultérieurement, rejoint ce que nous avions précédemment décrit concernant la régénération caudale du même ver [(5), (6)].

Chez *Syllis amica* Quatrefages, il n'existe pas de migration intersegmentaire de cellules régénératrices; le matériel de régénération est issu des tissus du métamère contigu à la section.

(*) Séance du 14 juin 1965.

(1) É. Wolff et F. Dubois, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1387.
(2) F. Dubois, *Bull. biol. Fr. et Belg.*, 83, 1949, p. 213-283.
(3) F. Stephan-Dubois, *Bull. biol. Fr. et Belg.*, 88, 1954, p. 181-247.
(4) F. Stepahn-Dubois, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1175.
(5) B. Boilly, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1414.
(6) B. Boilly, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2198.

(7) M. M. Saussey, Maître Assistant à l'Institut de Zoologie de la Faculté des Sciences de Caen, nous a récolté et fait parvenir le matériel.

(*Institut de Zoologie de la Faculté des Sciences,
23, rue Gosselet, Lille, Nord.*)

PHYSICOCHIMIE BIOLOGIQUE. — *Régulation physiologique de l'oxygène du liquide céphalo-rachidien. Effets de l'hyperoxie.* Note (*) de MM. **Pierre Mollaret, Jean-Jacques Pocidalo**, Mlle **Marie-Claude Blayo**, MM. **Claude Gaudebout** et **Claude Poyart**, présentée par M. Gaston Cordier.

Nous avons établi dans une Note précédente (1) que l'oxygène existe à l'état dissous dans l'ensemble du liquide céphalo-rachidien et que sa pression partielle ($p_{LCR}O_2$) représente une constante biologique. La régulation physiologique de la $p_{LCR}O_2$ représente un préalable indispensable à l'interprétation physiopathologique des modifications constatées en pathologie humaine. Dans le présent travail nous présentons les résultats concernant les effets de l'hyperoxie artérielle engendrée par l'inhalation gazeuse enrichie en O_2, sur l'oxygène du liquide céphalo-rachidien.

Méthodes et techniques. — La détermination de la pO_2 du sang et du L. C. R. a été exposée au cours d'une Note précédente (1). L'animal utilisé a été le Chien anesthésié, curarisé, maintenu sous un respirateur artificiel (appareil de Bary), assurant une ventilation constante. L'alimentation du respirateur a été effectuée, soit avec de l'air, soit avec un mélange gazeux comprenant 50 ou 100 % de O_2.

Les techniques de prélèvement du sang artériel et du L. C. R. cisternal, ainsi que celles de la détermination du pH, de la pCO_2 et du CO_2 total ont été également rapportées précédemment (1).

Résultats. — 1° Nous présentons sur le tableau I les résultats concernant l'évolution de la p_aO_2 et de la $p_{LCR}O_2$ chez le Chien maintenu sous ventilation constante après 6, 30 et 60 mn d'inhalation d'un mélange enrichi en O_2 (50 %). On constate que la $p_{LCR}O_2$ augmente rapidement et que les valeurs moyennes aux 30e et 60e minutes ne sont pas significativement différentes. La dispersion des valeurs est un peu plus importante après 60 mn qu'après 30 mn.

Tableau I.

Modifications de p_aO_2 et $p_{LCR}O_2$ (mm Hg) chez le Chien soumis à un mélange gazeux comprenant 50 % de O_2.

		$m \pm 2S$.	$m \pm \frac{2S}{\sqrt{n}}$.
Air	S. A.	87,0 ± 19,5	87,0 ± 6,2
$t = 0$ mn		–	–
$n = 10$	L. C. R.	37,5 ± 7,9	37,5 ± 2,6
$O_2 = 50$ %	S. A.	233,0 ± 151,7	233,0 ± 57,3
$t = 6$ mn		–	–
$n = 7$	L. C. R.	61,5 ± 16,2	61,5 ± 6,1
$O_2 = 50$ %	S. A.	247,5 ± 130,3	247,5 ± 41,2
$t = 30$ mn		–	–
$n = 10$	L. C. R.	67,5 ± 28,1	67,5 ± 8,9
$O_2 = 50$ %	S. A.	219,5 ± 176,4	219,5 ± 88,2
$t = 60$ mn		–	–
$n = 4$	L. C. R.	68,5 ± 33,7	68,5 ± 16,8

S. A., sang artériel; L. C. R., liquide céphalo-rachidien cisternal; t, temps exprimé en minutes; n, nombre d'animaux.

L'étude des corrélations a été effectuée entre les pO_2 des deux milieux, leurs écarts étant exprimés en valeur absolue ou en pourcentage. Nous avons retenu les faits suivants :

— La corrélation entre p_aO_2 et ΔpO_2 (a — L. C. R.) est significative à un seuil $p < 0{,}01$ dans les conditions de départ ($r = 0{,}87$), ainsi qu'après 30 mn d'inhalation du mélange enrichi en O_2 ($r = 0{,}98$).

Il n'existe pas, par contre, de corrélation significative entre $p_{LCR}O_2$ et ΔpO_2 (a — L. C. R.).

— Il n'existe pas de corrélation directe entre p_aO_2 et $p_{LCR}O_2$ sous 50 % de O_2. Par contre, il existe une corrélation satisfaisante entre les rapports $[\Delta pO_2 (t_{30} - t_0)]/[pO_2 (t_0)]$ (2) du sang artériel et du liquide céphalo-rachidien.

La corrélation est au seuil : $0{,}02 < p < 0{,}05$ ($r = +\ 0{,}59$).

2° Les résultats concernant une hyperoxie engendrée par 100 % de O_2 sont rapportés sur le tableau II.

TABLEAU II.

Modifications de p_aO_2 et $p_{LCR}O_2$ (mm Hg) chez le Chien soumis à un mélange d'oxygène pur.

		$m \pm 2S$.	$m \pm \frac{2S}{\sqrt{n}}$.
Air	S. A.	86,7 ± 6,2	86,7 ± 2,4
$t =$ 0 mn		–	–
$n =$ 7	L. C. R.	37,6 ± 7,2	37,6 ± 2,7
$O_2 = 100$ %	S. A.	527,1 ± 76,5	527,1 ± 28,9
$t =$ 60 mn		–	–
$n =$ 7	L. C. R.	165,4 ± 50,9	165,4 ± 19,2

S. A., sang artériel; L. C. R., liquide céphalo-rachidien cisternal; t, temps exprimé en minutes; n, nombre d'animaux.

Après 60 mn, l'élévation de la $p_{LCR}O_2$ est très importante (165,4 ± 19,2 mm de mercure).

L'étude des corrélations entre les deux valeurs met en évidence les faits suivants : la corrélation entre p_aO_2 et ΔpO_2 (a — L. C. R.) est significative à un seuil de $p = 0{,}02$ ($r = 0{,}82$). Il n'existe pas de corrélation entre $p_{LCR}O_2$ et ΔpO_2 (a — L. C. R.). On a également établi une ébauche de corrélation entre $[\Delta pO_2(t_{60} - t_0)]/[pO_2(t_0)]$ (2) du sang artériel et du liquide céphalo-rachidien ($p < 0{,}2$; $r = 0{,}56$).

Discussion. — Les résultats font clairement apparaître que l'élévation de la p_aO_2 engendre une augmentation très nette de la $p_{LCR}O_2$. La première série d'expériences (50 % de O_2) montre que l'équilibre de la $p_{LCR}O_2$ est atteint entre 6 et 30 mn au niveau de la grande citerne chez le Chien. Des expériences utilisant une électrode *in situ* nous ont permis de préciser que ce temps d'équilibre est peu différent de 10 mn. Ce temps d'équilibration dans le L. C. R. est beaucoup plus long que celui dans le sang

artériel. La relation entre $p_a O_2$ et $p_{LCR} O_2$ ne permet pas de mettre en évidence de corrélation directe entre ces deux valeurs. L'étude statistique a permis par contre d'établir que, compte tenu des données de départ, l'augmentation de l'oxygénation du L. C. R. est proportionnelle à l'augmentation *relative* de la $p_a O_2$.

Les expériences utilisant l'inhalation d'oxygène pur montrent que les valeurs de $p_{LCR} O_2$ peuvent dépasser 200 mm de mercure. Sous air ambiant, la $p_{LCR} O_2$ est plus basse que la $p\bar{v} O_2$ cérébrale; sous mélange gazeux enrichi en O_2, la $p_{LCR} O_2$ prend des valeurs beaucoup plus élevées que celles de la $p\bar{v} O_2$ cérébrale. Dans ces conditions, on peut établir avec certitude que la $p_{LCR} O_2$ n'est pas en équilibre avec celle du sang veineux cérébral qui, sous une atmosphère d'oxygène pur, n'est jamais capable de dépasser 100 mm de mercure.

Il faut noter enfin qu'au cours de toutes ces expériences l'équilibre acido-basique ne varie pas de manière significative; l'absence de corrélation directe entre $p_a O_2$ et $p_{LCR} O_2$ ne relève donc pas de modifications du pH ou de la $p CO_2$.

(*) Séance du 14 juin 1965.

(1) P. Mollaret, J.-J. Pocidalo, M.-C. Blayo et C. Poyart, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4857.

(2) t_0, conditions de départ, c'est-à-dire ventilation à l'air; t_{30}, inhalation d'un mélange à 50 % de O_2; t_{60}, inhalation d'un mélange à 100 % de O_2.

(*Groupe de Recherches de Réanimation respiratoire de l'I. N. S. E. R. M., Hôpital Claude Bernard, 10, avenue de la Porte-d'Aubervilliers, Paris, 19e.*)

BIOCHIMIE. — *Étude comparée de l'hydroxyprolinémie, de la cholestérolémie et des groupes basiques des protéines sériques chez le Lapin soumis à un régime hypercholestérolé.* Note (*) de MM. **Jacques Frey**, **Jean-Charles Henry**, **Jean Gras** et Mlle **Dominique Roussat** [1], présentée par M. Robert Courrier.

Les variations du taux de l'hydroxyproline protéique, des groupements basiques des protéines et du cholestérol du sérum ont été suivies dans le temps chez des lapins soumis à un régime athéroscIérogène. Ces taux sont augmentés dès la deuxième semaine.

Dans un travail antérieur [2] nous avons pu observer chez des lapins soumis à un régime athérosclérogène une augmentation, significative en fonction du temps, du cholestérol et des groupes basiques des protéines du sérum. D'autre part, comme nous l'avons rapporté dans une revue générale [3], l'augmentation du collagène aortique est notée par de nombreux auteurs. La mise en évidence récente d'une fraction protéique du sérum contenant de l'hydroxyproline, fraction en relation avec le métabolisme du collagène [4], nous a amenés à étudier les variations de l'hydroxyproline protéique du sérum au cours de l'athérosclérose expérimentale et à suivre parallèlement l'évolution du cholestérol et des groupes basiques des protéines.

Nous avons utilisé pour cette expérimentation des Lapins mâles de race commune pesant en moyenne 2,500 kg et recevant une alimentation standard donnée à la dose de 100 g par jour par animal. Les animaux ont été divisés en deux lots. L'un de ces lots a servi de témoin; les animaux du second lot ont reçu quotidiennement, pendant 13 semaines, un régime enrichi de 1 g de cholestérol et de 10 g de caséine. Des prises de sang ont été effectuées toutes les semaines par ponction cardiaque.

Sur le sérum, sont pratiqués les dosages suivants :

— Hydroxyproline de la fraction protéique par la technique de Woessner [5] après précipitation des protéines par l'éthanol (4 ml d'éthanol à 95° pour 1 ml de sérum) et hydrolyse acide (HCl 6 N);

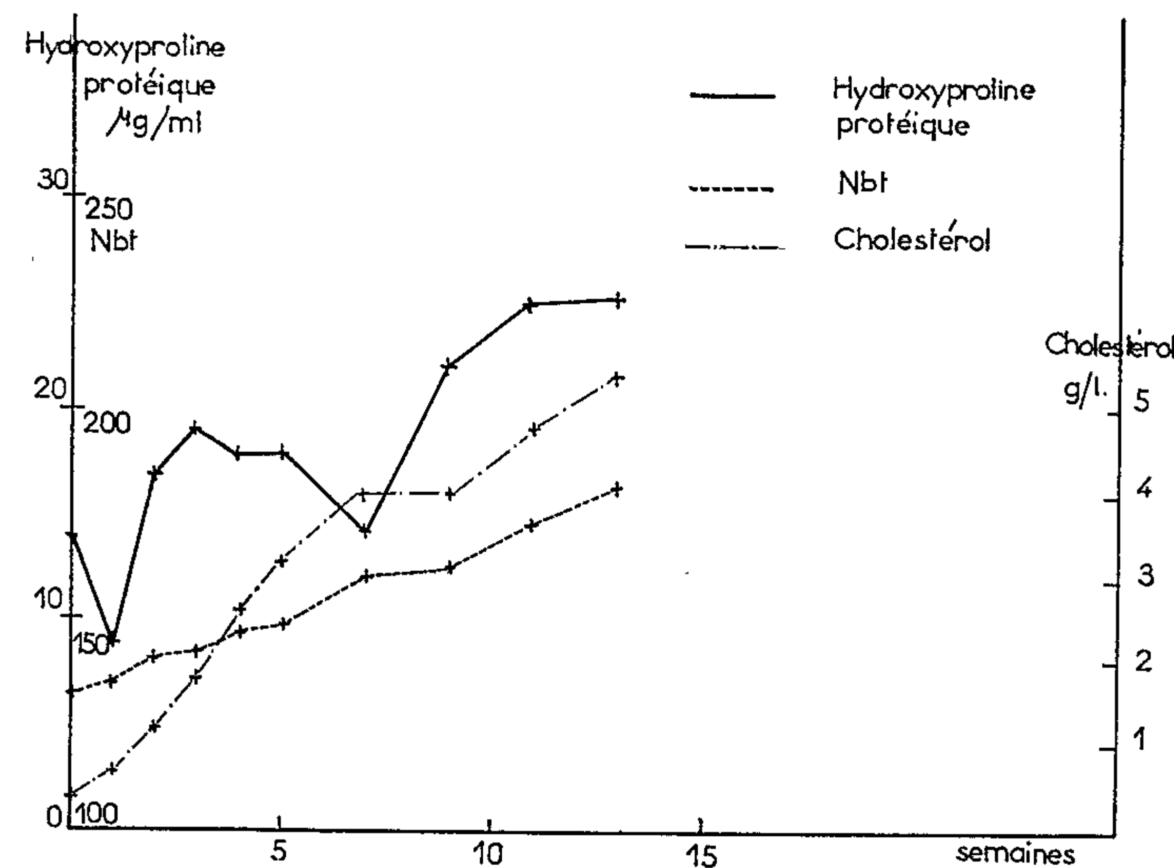
— Groupes aminés basiques de l'ensemble des protéines du sérum (Nbt) par l'acide phytique selon la technique de Courtois [6];

— Cholestérol par la technique de Delsal [7].

La figure ci-dessous présente, en fonction de la durée du régime athérosclérogène, l'évolution du taux de l'hydroxyproline protéique (μg/ml), du Nbt (nombre de groupes basiques pour 10^5 g de protéines), du cholestérol (g/l).

L'ensemble des résultats est indiqué sur le tableau où figurent les moyennes des dosages suivies de l'erreur type. L'étude statistique a montré des variations significatives par rapport aux résultats obtenus

sur les lapins normaux ($P < 0{,}01$). En ce qui concerne l'hydroxyproline protéique, on note une diminution significative au bout d'une semaine de régime ($P < 0{,}05$), suivie d'une augmentation ($P < 0{,}01$) dès la deuxième semaine. Toutefois, le test de Tukey ne permet pas de distinguer une progression significative dans cette augmentation. L'élévation du taux de la cholestérolémie est régulière. Enfin, l'accroissement du Nbt évolue en trois paliers à partir de la cinquième semaine comme le confirme



le test de Tukey. L'étude comparative des lapins témoins sur lesquels ont été pratiqués les mêmes examens aux différents temps a montré qu'ils ne présentaient pas de variations significatives.

A côté des variations de la cholestérolémie en relation avec le régime hypercholestérolé, nous avons noté des modifications intéressant les protéines sériques objectivées par l'augmentation du nombre des groupes basiques libres. Les variations de l'hydroxyproline protéique mettent l'accent sur une perturbation précoce du métabolisme du collagène liée au régime. On peut discuter soit un trouble métabolique intéressant

	Lapins normaux.	Lapins soumis à un régime hypercholestérolé.								
Nombre de semaines de régimes.......	0	1	2	3	4	5	7	9	11	13
Nombre de cas......	19	7	7	7	7	7	4	7	7	7
Hydroxyproline protéique (µg/ml)...	14	8,8	17	19	18	18	14	22	25	25
	(±2,1)	(±1)	(±1)	(±2)	(±2)	(±3)	(±0,3)	(±2)	(±2)	(±2)
Nbt..............	132	135	141	142	147	149	161	162	173	182
	(±3)	(±0,6)	(±0,6)	(±0,6)	(±0,6)	(±1)	(±1,9)	(±1)	(±1)	(±2)
Cholestérol (g/l) ...	0,4	0,7	1,2	1,8	2,6	3,2	4,0	4,0	4,8	5,4
	(±0,002)	(±0,1)	(±0,2)	(±0,2)	(±0,2)	(±0,1)	(±0,2)	(±0,6)	(±0,7)	(±0,7)

directement le collagène de la paroi artérielle, soit une réaction mésenchymateuse non spécifique comme cela a été avancé par Hauss [8]. Ces résultats conduisent à envisager comparativement le métabolisme de l'aorte et de l'ensemble du tissu conjonctif.

(*) Séance du 9 juin 1965.
[1] Avec la collaboration technique de Mme Y. Gudefin.

[2] J. ENSELME, J. C. HENRY et F. CASANOVA, *Rev. Athéroscler.*, suppl. 1, 1964, p. 51.
[3] J. FREY, *Rev. Lyon. Med.*, 12, 1963, p. 783.
[4] J. FREY, NGUON HOA, J. GRAS, J. C. HENRY et Y. GUDEFIN, Travaux non publiés.
[5] J. F. WOESSNER, *Arch. Biochem. Biophys.*, 93, 1961, p. 440.
[6] J. E. COURTOIS et P. DELRIEU, *Path. Biol.*, 6, 1958, p. 1637.
[7] J. L. DELSAL, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 26, 1944, p. 99.
[8] W. H. HAUSS, *J. Atheroscler. Res.*, 2, 1962, p. 50.

(*Laboratoire de Chimie biologique,*
Faculté Mixte de Médecine et de Pharmacie,
8, *avenue Rockefeller, Lyon,* 8e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Influence des sels neutres sur l'hydrolyse des glucides par les acides étendus. Action des chlorures autres que les chlorures alcalins sur l'hydrolyse du saccharose par l'acide chlorhydrique.* Note de Mme **Andrée de Grandchamp-Chaudun**, présentée par M. René Fabre.

Tout comme les chlorures alcalins, les chlorures de baryum, de calcium, de manganèse, de magnésium, d'aluminium augmentent la vitesse d'hydrolyse du saccharose par l'acide chlorhydrique étendu. Cet accroissement de vitesse, fonction croissante de la teneur en sel, est nettement moins important pour $AlCl_3$ que pour les autres chlorures.

Dans le cadre de nos recherches sur l'hydrolyse des holosides par les acides étendus, agissant à la température du laboratoire, nous avons été amenée à envisager le dédoublement du saccharose en milieu acide comme un phénomène plus complexe que ne le prévoyaient les anciennes théories et que traduisait l'équation de Wilhelmy ([1]).

Considérant l'augmentation au cours du temps du rapport de la vitesse d'hydrolyse à la quantité de saccharose non dédoublé, l'influence des concentrations du sucre et de l'acide, il semble impossible d'interpréter la scission du saccharose par un acide comme une réaction du premier ordre imputable aux seuls ions hydrogène.

En attribuant aux anions aussi bien qu'aux cations un rôle déterminé dans le phénomène, nous avons pu établir mathématiquement une formule à deux exponentielles, conduisant à une vitesse initiale différente de zéro, et cadrant de façon très satisfaisante avec les résultats expérimentaux ([2]).

Cette théorie dualistique, qu'elle corresponde ou non à la réalité, nous a permis de proposer une interprétation de l'action accélératrice des chlorures alcalins dans l'hydrolyse du saccharose par l'acide chlorhydrique. Peut-être alors n'est-il pas sans intérêt de compléter cette étude en examinant un certain nombre de milieux réactionnels acide-sel, afin de préciser les rôles respectifs des anions et des cations dans l'hydrolyse.

Nous donnons ici l'essentiel des résultats obtenus avec l'acide chlorhydrique décinormal et les chlorures autres que les chlorures alcalins. Nous avons comparé l'influence des chlorures de baryum, de calcium, de manganèse, de magnésium à la concentration M/2 et du chlorure d'aluminium M/3; dans ces conditions, l'apport en chlore est, pour les différents sels, 10 fois supérieur à la teneur en chlore de l'acide, comme c'était le cas pour les chlorures alcalins utilisés à raison de 1 mol-g/l en présence d'acide chlorhydrique décinormal ([3]).

La réaction a été suivie au polarimètre Jobin et Yvon, à la raie verte de la lampe à vapeur de mercure ($\lambda = 5461$), en tenant compte bien entendu des légères modifications des pouvoirs rotatoires du glucose et du fructose en présence de sels. Le tableau I donne, en grammes

pour 100 ml, les quantités de saccharose hydrolysé au cours du temps par HCl seul ou en présence des divers sels aux concentrations indiquées (saccharose : 5 %).

TABLEAU I ($t = 20\text{-}21°$).

Temps (h).	HCl.	HCl + KCl.	HCl + $BaCl_2$.	Saccharose hydrolysé HCl + $CaCl_2$.	HCl + $MnCl_2$.	HCl + $MgCl_2$.	HCl + $AlCl_3$.
0,5.....	0,063	0,137	0,110	0,107	0,131	0,124	0,086
1.......	0,149	0,231	0,204	0,219	0,227	0,221	0,170
1,5.....	0,210	0,338	0,292	0,290	0,330	0,319	0,264
2.......	0,275	0,432	0,403	0.378	0,428	0,420	0,359
2,5.....	0,342	0,526	0,483	0,437	0,524	0,512	0,411
3.......	0,411	0,612	0,581	0,542	0,601	0,585	0,514
6.......	0,724	0,998	0,957	0,934	0,980	0,970	0,912
24.......	2,335	3,083	2,988	2,718	3,011	3,008	2,508
48.......	3,730	4,211	4,142	3,959	4,162	4,149	3,724
72.......	4,232	4,682	4,600	4,578	4,674	4,670	4,302

Comme on le voit, les divers chlorures, aux conditions de concentrations indiquées, accélèrent fortement l'hydrolyse du saccharose en milieu acide chlorhydrique : l'augmentation de vitesse est la plus forte avec KCl; elle est à peine moins prononcée pour $MnCl_2$ et pour $MgCl_2$, puis pour $BaCl_2$ et $CaCl_2$; quant à l'action de $AlCl_3$, elle est nettement moins accusée, et cela malgré l'acidité apportée par ce sel (pH 2,5 pour une solution M/3 de $AlCl_3$; pH 5,5 pour une solution M/2 de $BaCl_2$).

TABLEAU II ($t = 18°$).

Temps (h).	Saccharose hydrolysé (en grammes pour 100 ml). Teneur en KCl. 0.	M/20.	M/10.	M/5.	M/2.	M.
3...............	0,444	0,448	0,479	0,580	0,621	0,753
6...............	1,042	1,050	1,085	1,161	1,308	1,576
24...............	3,132	3,143	3,258	3,318	3,589	3,939

TABLEAU III ($t = 22°$).

Temps (h).	Saccharose hydrolysé (en grammes pour 100 ml). Teneur en $AlCl_3$. 0.	M/3.20.	M/3.10.	M/3.5.	M/3.2.	M/3.
3...............	0,632	0,631	0,663	0,698	0,769	0,859
6...............	1,238	1,239	1,278	1,312	1,423	1,558
24...............	3,348	3,346	3,461	3,572	3,712	3,870

Pour préciser ces résultats, nous avons comparé KCl et $AlCl_3$ quant à l'influence de la teneur en sel : les concentrations du sucre et de HCl étant toujours égales respectivement à 5 g pour 100 ml et N/10, nous avons

mesuré les quantités de saccharose hydrolysées après 3,6 et 24 h soit dans les solutions contenant seulement le sucre et l'acide, soit dans les liqueurs renfermant en outre KCl M/20, M/10, M/5, M/2, M ou bien $AlCl_3$ M/3.20, M/3.10, M/3.5, M/3.2, M/3.

Les tableaux II et III donnent les résultats obtenus pour KCl et pour $AlCl_3$ respectivement.

Alors que KCl agit déjà à la concentration M/20, pour augmenter la vitesse d'hydrolyse, ce n'est qu'à partir d'une concentration M/3.10 (soit deux fois plus grande relativement) que se manifeste l'influence de $AlCl_3$. Nous pouvons également remarquer que, pour des valeurs similaires des rapports moléculaires acide/sel, c'est encore avec le chlorure alcalin que l'accroissement de la vitesse d'hydrolyse est le plus important.

Dans l'impossibilité de mesurer les pH des diverses solutions, tous inférieurs à 1, deux hypothèses nous semblent pouvoir être envisagées : ou bien, dans les conditions expérimentales réalisées, le recul de la dissociation de l'acide en présence de ses sels est plus accentué avec $AlCl_3$ qu'avec les autres chlorures, ou bien le chlorure d'aluminium présente lui-même un degré de dissociation moindre que le chlorure de potassium, d'où un apport moindre d'ions Cl^-.

En tout état de cause, ces résultats confirment ceux que nous avons déjà exposés et paraissent apporter un nouvel argument en faveur de l'hypothèse que nous avons proposée.

Des expériences sont actuellement en cours sur les acides sulfurique, phosphorique et formique.

(1) M. Duboux, *Bull. Soc., Vaud., Sc., nat.*, 59, 1937, p. 243.
(2) A. de Grandchamp-Chaudun et R. de Grandchamp, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 365 et *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 33, 1951, p. 1347-1352.
(3) A. de Grandchamp-Chaudun, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 600.

(*Laboratoire de Chimie Biologique, Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Activation de la lévane-sucrase de* Bacillus subtilis *par le polyéthylène glycol.* Note (*) de M. **André Delobbe** et Mlle **Josette Walle**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Nous décrivons l'action du polyéthylène glycol sur différentes réactions catalysées par la lévane-sucrase (LS). L'étude de l'action combinée du polyéthylène glycol et de l'urée permet de conclure que ce dernier intervient dans les relations enzyme-substrat et qu'il favorise l'existence d'une structure particulière de LS caractérisée pour l'instant par sa résistance à l'urée.

L'activation de la lévane-sucrase pure (LS) de *B. subtilis* [1] par le polyéthylène glycol (carbowax) a été mise en évidence au cours de l'étude de la libération de l'enzyme lors de la transformation en protoplastes des bacilles par traitement au lysozyme dans des solutions de « carbowax » utilisé comme stabilisateur osmotique [2].

Pour rechercher le mécanisme de cette action, nous avons examiné comment le « carbowax » agissait sur d'autres enzymes, s'il pouvait être accepteur dans la réaction de transfert, s'il agissait par la viscosité de ses solutions, s'il modifiait la structure de l'eau et quel type de protection il exerçait contre un certain nombre d'agents désactivants (chaleur, photooxydation, urée).

Le V_m de la réaction enzymatique :

$$(I) \qquad n \text{ saccharose} \rightleftharpoons n \text{ glucose} + k(\text{fructosyl})_p + (n - kp) \text{ fructose},$$

(fructuose)$_p$ étant un lévane de degré de polymérisation p, mesuré par la libération de glucose est triplé quand cette réaction a lieu dans les conditions optimales suivantes : solution à 20 % de « carbowax » de poids moléculaire 4 000 (tableau I). Le K_m pour le saccharose n'est pas modifié. L'activation est la même à tous les stades de purification de l'enzyme.

Tableau I.

Variation de l'activation de LS par le polyéthylène glycol.

[Résultats exprimés en pourcentage du témoin réalisé dans les conditions normales du dosage [1]].

a. Variation en fonction du poids moléculaire du « carbowax » employé en solution à 10 %.

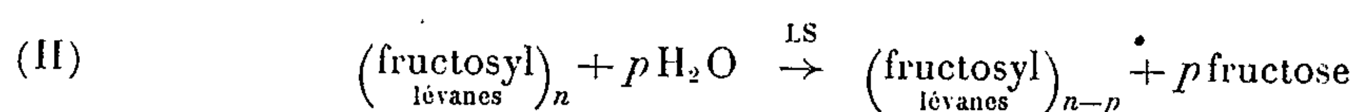
PM	0	200	600	1500	4 000	6 000
Activité	100	100	120	140	180	190

b. Variation en fonction de la concentration de solutions de « carbowax » de poids moléculaire 4 000.

Concentration (%)	0	5	10	20	30
Activité	100	120	180	290	300

Le rendement de la réaction (I) $p = kp/n$ [3] passe en présence de « carbowax » de 40 à 85 % dans les conditions optimales définies plus haut, ce qui se traduit par une vitesse de synthèse de lévanes multipliée par 6,5. Le poids moléculaire maximal des lévanes synthétisés en présence de « carbowax » mesuré par diffusion de la lumière n'est pas modifié mais le rayon de giration de la molécule est multiplié par 3; ce qui indique un changement important de sa forme; elle doit être plus allongée.

L'activité lévanase de la lévane-sucrase [4] :



$$\text{(II)} \qquad \left(\text{fructosyl}_{\text{lévanes}}\right)_n + p\,H_2O \xrightarrow{\text{LS}} \left(\text{fructosyl}_{\text{lévanes}}\right)_{n-p} + p\,\text{fructose}$$

n'est pas modifiée quand cette activité est mesurée sur des lévanes à faible concentration (1 %); par contre, à forte concentration (10 %), le

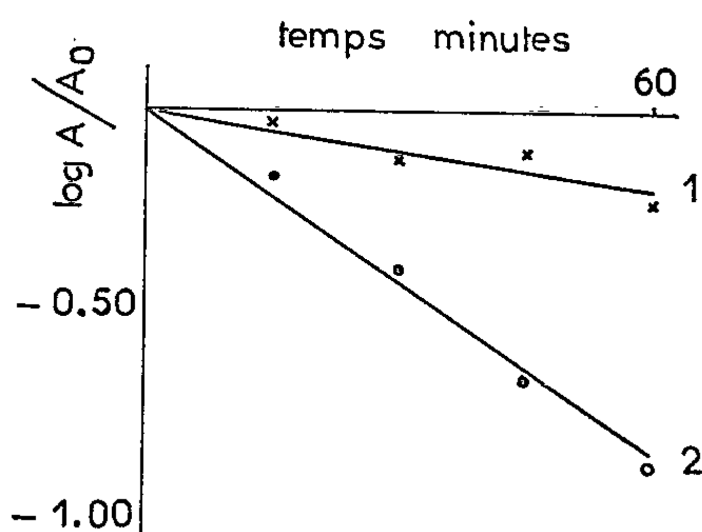


Fig. 1. — Cinétique de désactivation de LS à 43°.

Courbe 1, en présence de « carbowax » de poids moléculaire 4 000 à 20 %;
» 2, courbe témoin.

pourcentage final d'hydrolyse est diminué (il est de 10 % au lieu de 18 % pour le témoin), ce qui est peut-être l'indice d'une synthèse plus active de liaisons 2-1 amorces de branches [4]. Cette hypothèse n'a pu être vérifiée directement, car la méthylation [5] des lévanes synthétisés en présence de « carbonax » a été impossible.

En ce qui concerne les autres enzymes examinées, nous avons constaté une activation de 50 % de la β-galactosidase de *E. coli*; par contre, les activités de la trypsine, de la glucose-6-phosphate déshydrogénase de *B. subtilis*, de la cholinestérase de sérum, de l'invertase de moisissure ne sont pas modifiées.

Le rôle activateur vis-à-vis de LS de nombreuses substances est souvent dû à leur caractère accepteur du radical fructosyl. Ce n'est pas le cas pour le « carbowax ». En chromatographie sur papier, le « carbowax » peut être révélé en trempant le chromatogramme dans une solution d'iode 0,01 M dans l'iodure de potassium 0,01 M; après séchage le « carbowax » apparaît en brun sur fond jaune. Cette révélation adaptée de [6], peu spécifique, permet cependant de distinguer le « carbowax » des lévanes

et des sucres présents dans le mélange réactionnel. Le R_f du « carbowax » sur papier Arches 310 en employant le solvant butanol-acide acétique-eau en proportion 4 : 1 : 1 est de 0,8. Après chromatographie du mélange réactionnel en présence de « carbowax » on ne peut révéler aucun fructose au niveau du « carbowax ».

Nous avons envisagé que l'effet activateur puisse être dû à la viscosité des solutions de « carbowax » qui est cinq fois supérieure à celle de l'eau. Cependant la réaction réalisée dans des solutions de glycérol de 40 à 60 % dont la viscosité est comparable n'est activée que de 50 % et cette activation est sûrement due dans ce cas au pouvoir accepteur du glycérol [(7), (8)].

Fig. 2. — Cinétique de désactivation de LS à 37° en présence d'urée 2 M.
Courbe 1, en présence de « carbowax » du poids moléculaire 4 000 à 20 %;
» 2, courbe témoin.

Le polyéthylène glycol se présentant en solution sous forme d'hélices (9) capables de donner de nombreuses liaisons hydrogène et donc de modifier profondément la structure de l'eau, nous avons pensé que le rendement élevé en lévanes pouvait être l'indice d'un manque d'accessibilité de l'eau. L'inhibition de 20 % de la vitesse d'hydrolyse par LS du glucosido-sorboside en solution à 10 % pourrait peut-être s'expliquer de cette manière. Cependant l'accessibilité de l'eau ne saurait être seule en cause, car l'action du « carbowax » sur la réaction d'échange :

(III) ^{14}C-glucose + glucose →← fructose
$\overset{LS}{\rightleftarrows}$ glucose + ^{14}C-glucose →← fructose

qui, elle, ne fait en principe pas intervenir l'eau, conduit à une inhibition de 60 % de cette réaction.

Le tableau II résume l'action du « carbowax » sur les différentes réactions catalysées par la lévane-sucrase.

TABLEAU II.

	Témoin.	Carbowax 20 % PM 4 000.
Vitesse d'hydrolyse du saccharose.................	100	300
» de synthèse des lévanes....................	100	650
» d'hydrolyse des lévanes (1 %).............	100	100
» d'hydrolyse du glucosidosorboside (10 %)...	100	80
» de la réaction d'échange....................	100	40

Nous avons étudié le rôle protecteur du polyéthylène glycol vis-à-vis d'un certain nombre d'agents désactivants. Nous avons constaté qu'il protégeait LS contre la désactivation thermique (3) (*fig.* 1) : à 43° on observe normalement une désactivation de 60 % en 30 mn alors qu'en présence de « carbowax » elle n'est que de 20 %.

Le « carbowax » par contre n'exerce aucune protection contre la désactivation par photooxydation (10).

Enfin, nous avons observé un antagonisme urée-« carbowax ». L'urée en solution 2 M produit une désactivation partielle de la lévane-sucrase. L'étude complète de cet effet de l'urée fera l'objet d'une prochaine publication. L'effet antagoniste du « carbowax » sur l'action de l'urée a été étudié dans les conditions suivantes : l'enzyme est mise en présence d'urée 2 M, avec et sans « carbowax », pendant des temps variables et l'activité dosée (temps de dosage : 10 mn) sans dilution en présence des effecteurs. La figure 2 indique les résultats obtenus. Ces résultats montrent que le « carbowax » protège l'enzyme contre l'effet de l'urée, mais d'autre part l'urée dans ces conditions supprime l'activation par le « carbowax ».

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) R. DEDONDER, E. JOZON, G. RAPOPORT, Y. JOYEUX et A. FRITSCH, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 45, 1963, p. 477.

(2) Y. JOYEUX, résultats non publiés.

(3) A. DELOBBE et R. DEDONDER, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3124.

(4) G. RAPOPORT et R. DEDONDER, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 45, 1963, p. 493.

(5) W. N. HAWORTH, *J. Chem. Soc.*, 107, 1915, p. 8.

(6) J. A. HOEVE, *Rec. Trav. Chim.*, 67, 1948, p. 649.

(7) K. H. EBERT et H. STRICKER, *Naturfors.*, 196, 1964, p. 211.

(8) G. RAPOPORT, résultats non publiés.

(9) T. MIYAZAWA, K. FUKUSHIMA et Y. KUROKA, *Proc. Intern. Symp. Mol. Struct. Spectr.*, Tokyo, 1962, p. 113.

(10) G. RAPOPORT, A. DELOBBE et R. DEDONDER, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 47, 1965, p. 157.

(*Laboratoire des Polyosides, Institut Pasteur, Paris,* 15e.)

MICROBIOLOGIE. — *La sérologie des bactériocines. Importance de cette méthode.* Note (*) de M. **Yves Hamon** et Mme **Yvonne Péron**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Dans deux publications antérieures [(1), (2)], nous avons précisé les modalités de l'obtention de sérums neutralisants pour quelques colicines, pyocines et nous avons brièvement indiqué la possibilité de l'emploi de ces sérums en pratique microbiologique. Au cours de nos recherches ultérieures nous sont apparues de nouvelles applications de la sérologie des bactériocines que nous allons résumer maintenant :

1. Identification de la propriété colicinogène. — En appliquant les méthodes que nous avons indiquées précédemment (2), nous avons réussi à préparer des sérums actifs sur les colicines C, D, E, F, I, K, L et P. Le titre du pouvoir neutralisant de ces sérums que nous avons évalué par notre technique standard (2), s'élève habituellement à 1/200 (épreuve effectuée sur une dilution limite de la colicine). A l'aide de ces huit sérums auxquels nous avons joint le sérum anticolicine V de W. F. Goebel, nous avons effectué des essais systématiques de neutralisation de 14 types et des groupes E et V de colicines. De cette expérience il ressort que :

1° Tous les sérums neutralisent, outre la colicine qui a servi à les obtenir, plusieurs autres colicines (le sérum anticolicine P est actif sur toutes les colicines sauf H, K et V; les autres sérums sont actifs généralement sur quatre ou cinq colicines différentes).

2° Chaque colicine est donc neutralisée totalement ou partiellement par plusieurs des sérums, ce qui définit son *spectre de neutralisation* (en abrégé *S. N.*). Ce S. N. qui est *spécifique* de chacun des types de colicine permet de l'identifier même si elle figure parmi celles qui ne se sont pas révélées antigéniques dans nos conditions expérimentales. Pour les souches bicolicinogènes, si le *rapport des concentrations de chaque colicine est voisin de* 1, il est habituellement possible de les identifier en recherchant les sérums qui neutralisent à la fois les deux colicines présentes aux dilutions limites et en se reportant au tableau des S. N. Au contraire, si les *concentrations des deux colicines sont très différentes*, on peut par la sérologie identifier la colicine de titre élevé d'après son S. N., mais on risque de ne pas reconnaître l'existence de la deuxième colicine en faible concentration, les essais de neutralisation étant effectués sur les dilutions limites de la préparation antibiotique. Dans ce cas, il convient d'essayer d'inactiver la colicine de titre élevé en la détruisant, soit par la chaleur (chauffage à 80 et 100°C), soit par le chloroforme et d'identifier la deuxième colicine par son S. N. Lorsque cette colicine ne résiste pas à la chaleur ou au chloroforme, il est nécessaire d'avoir recours pour l'identifier à la technique classique des mutants résistants de Frédéricq (3). Bien que son application

soit encore très récente, cette méthode nous paraît digne d'intérêt [elle fournit une réponse après 5 ou 6 h ([4])]. Il est probable qu'elle sera adoptée *lorsqu'on disposera d'un plus grand nombre de sérums et lorsque ces derniers auront un titre plus élevé.*

3° Les sérums préparés en injectant au lapin une des colicines appartenant au groupe E ou V neutralisent toutes les colicines de chacun de ces groupes. Cette constatation démontre l'*identité des centres actifs des particules de colicine d'un même groupe et la fixation des anticorps sur ces centres actifs.* L'absence de neutralisation de la colicine E_2 par le sérum anticolicine E_1 et *vice versa* que nous avions signalée dès 1959 ([5]), révèle la non-identité des centres actifs et des récepteurs bactériens de la colicine E_2 avec ceux des autres colicines appartenant au groupe E. Il convient donc d'exclure cette colicine de ce groupe. Nous proposons de la désigner par la lettre F.

2. Identification de certaines entérobactériocines qui ne sont pas actives sur les souches révélatrices des colicines. — *a. Emploi des sérums anticolicines.* — Certaines souches de *Salmonella*, d'*Arizona*, d'*Aerobacter*, de *Klebsiella*, de *Cloaca*, de *Serratia* et d'*Erwinia* élaborent des bactériocines qui sont actives sur *E. coli* K 12 S. De ce fait, la recherche de leur spécificité d'action est relativement simple : la plupart de ces souches synthétisent des bactériocines qui ont des centres actifs identiques (ou analogues) à ceux des colicines B, E, F et I (rarement A et K). Au contraire, d'autres souches appartenant à ces sept genres — souvent la grande majorité (*Arizona*, *Aerobacter*, *Klebsiella*) — ne sont pas actives sur *E. coli* K 12 S mais seulement sur des souches de la même espèce ou des espèces voisines : certaines *Salmonella* n'inhibent, en effet, que des *Salmonella*, quelques *Arizona*, des *Arizona* et des *Salmonella*, la plupart des *Aerobacter* et des *Klebsiella*, des *Aerobacter* et des *Klebsiella*, etc. Or, les *Salmonella*, les *Arizona*, les *Klebsiella*, les *Aerobacter*, les *Cloaca*, les *Serratia* et les *Erwinia* ne sont sensibles qu'à un petit nombre de colicines (rarement aux colicines B, E, F et I) et dans ce cas, leur sensibilité est souvent faible. Il est donc pratiquement très difficile, sinon impossible, d'étudier la spécificité d'action de ces bactériocines par la méthode des mutants résistants ([3]). Au contraire, les épreuves sérologiques pour lesquelles il suffit de ne disposer que d'une souche sensible pour chaque entérobactériocine, nous ont montré que les divers sérums anticolicines ne neutralisaient aucune des entérobactériocines que nous avons examinées. Les entérobactériocines qui ne sont pas actives sur *E. coli* K 12 S n'ont donc pas de centres actifs identiques à ceux des colicines types bien qu'il existe probablement des liens de parenté entre ces diverses entérobactériocines et les colicines des types B, E, F et I ([6]). Il est probable que ces entérobactériocines ne peuvent inhiber *E. coli* K 12 S justement parce qu'elles ne se fixent pas sur le récepteur d'une colicine.

b. Emploi des sérums antimarcescines. — Si les sérums anticolicine ont généralement une action sur les entérobactériocines qui inhibent *E. coli* K 12 S, la majorité des marcescines qui sont actives sur cette souche ne sont toutefois pas neutralisées par ces sérums. C'est pourquoi deux sérums ont été préparés à l'aide des deux marcescines élaborées par *Serratia marcescens* n° 5390 et des trois ou quatre marcescines produites par *Serratia marcescens* n° 44. Malgré les imprécisions de nos résultats dues à la multivalence de nos deux sérums, notre étude antigénique nous a permis de constater le *peu de variété* qui existe entre les centres actifs des diverses marcescines (et par conséquent entre les récepteurs bactériens de fixation de ces particules). En effet, nous avons pu à l'aide de ces *deux sérums seulement* neutraliser l'action de *toutes les marcescines* (produites par neuf souches de *Serratia*), soit sur *E. coli* K 12 S, B, *Serratia plymuthicum* 17-60 et *Serratia kilensis* 18-60. En outre, cette étude sérologique qui a été menée parallèlement à des recherches de la spécificité d'action de quelques-unes de ces marcescines nous a permis d'établir que les souches de *Serratia marcescens* élaborent deux, trois ou quatre marcescines et que la plupart des marcescines qui sont actives sur *E. coli* sont plus ou moins étroitement apparentées aux colicines du groupe E ([9]).

3. Définition des critères de parenté des entérobactériocines avec certains types de colicines. — Au cours de nos recherches sur les entérobactériocines, nous avons constaté que la plupart d'entre elles n'étaient pas neutralisées par les sérums anticolicines. Or nous avons parfois observé que 40 à 95 % des mutants sélectionnés par certaines de ces entérobactériocines résistaient à certaines colicines types et *vice versa*. Ces constatations nous ont conduits à admettre qu'il existait des relations de parenté entre telle entérobactériocine et telle colicine présentant cette résistance croisée fréquente de leurs mutants. Mais nos conclusions étaient-elles valables ? Nous pouvons répondre maintenant par l'affirmative : en effet, nous avons constaté qu'une de nos aérocines et une de nos marcescines dont les mutants résistaient *fréquemment mais pas toujours* respectivement aux colicines B et E et *vice versa*, présentaient un S. N. voisin de celui de la colicine B et identique à celui de la colicine E_1.

Des données précédentes on peut conclure, semble-t-il, que lorsqu'une entérobactériocine sélectionne des mutants dont 40 à 50 % au moins deviennent résistants à une colicine X et *vice versa*, elle est apparentée à la colicine X, même si elle n'est pas neutralisée par les sérums anticolicine (cette conclusion démontre la parenté de la colicine F et des colicines du groupe E).

4. Étude de la lysogénie des souches bactériocinogènes. — Pour les souches qui élaborent une quantité importante de bactériocine, l'étude de leur lysogénie s'avère délicate; en effet, lors des titrages, cet antibiotique tue les bactéries sensibles et empêche ainsi la formation éventuelle des

plages. La trypsine qui inactive certaines bactériocines rend parfois possible cette étude; toutefois certains phages sont sensibles à la trypsine et un nombre important de bactériocines résistent à l'action des enzymes protéolytiques (certaines marcescines, pyocines, fluocines, entérocines, etc.). Dans ces conditions les sérums neutralisant ces bactériocines nous ont permis d'effectuer la recherche, l'isolement et l'étude de la lysogénie de certaines souches de *Serratia* et de *Pseudomonas* divers (ainsi que l'étude de la lysogénie des *E. coli*, des *Salmonella* et des *Arizona*).

5. Identification et classification de certaines bactériocines qui ne sélectionnent pas de mutants résistants. — La classification et l'identification des colicines est basée sur la spécificité de la résistance des mutants que sélectionnent ces antibiotiques ([3]). Certaines bactériocines (pyocines, mégacines, etc.) ne paraissent toutefois pas pouvoir être identifiées par cette méthode très générale car il ne semble pas qu'elles puissent sélectionner de tels mutants dans la population des bactéries sensibles. Les sérums neutralisant ces bactériocines constituent un précieux outil pour réaliser cette identification. Nous avons pu en effet apprécier l'intérêt de la sérologie dans l'étude de la spécificité de quelques pyocines pour lesquelles nous n'avions pas réussi à isoler de mutants résistants.

6. Induction des propriétés colicinogènes par les bactériocines. — Comme la trypsine inactive toutes les colicines, on ne peut donc pas employer cette enzyme pour arrêter l'action de la colicine inductrice (F ou P) car elle hydrolyserait en même temps la colicine induite (B, E_1, F, I, K). Les sérums neutralisant les colicines F et P en remplaçant la trypsine rendent possible l'étude de l'induction de la propriété colicinogène par les colicines F et P.

(*) Séance du 14 juin 1965.

([1]) Y. Hamon, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1240.
([2]) Y. Hamon, *Ann. Inst. Pasteur*, 92, 1957, p. 489.
([3]) P. Frédéricq, *Rev. Belg. Path. Med. Exp.*, 19, suppl. 4, 1948.
([4]) Y. Hamon et Y. Péron, *Zbl. Bakt.*, I. O., 184, 1965 (sous presse).
([5]) Y. Hamon, *Ann. Inst. Pasteur*, 96, 1959, p. 614.
([6]) Y. Hamon et Y. Péron, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1270.

(*Institut Pasteur, 25, rue du Docteur-Roux, Paris, 15e.*)

MICROBIOLOGIE. — *Sur les propriétés des valyl s-RNA synthétases chez divers mutants thermosensibles d'*Escherichia coli ([1]). Note (*) de MM. **Moshe Yaniv, Masamichi Kohiyama, François Jacob** et **François Gros**, transmise par M. Charles Gernez-Rieux.

Un grand nombre de mutants d'*Escherichia coli* susceptibles de croître à 30° C sont incapables de synthétiser des protéines à 41°C tout en conservant la propriété de synthétiser leurs acides nucléiques. Chez cinq d'entre eux, le mécanisme de la mutation réside dans l'existence d'une valyl s-RNA synthétase thermosensible. Certaines des propriétés de l'enzyme modifiée sont décrites.

Après traitement d'une population d'*Escherichia coli* par la nitrosoguanidine, on peut facilement mettre en évidence l'existence de mutants incapables de former des colonies à 41°C, mais susceptibles d'en former à 30°C ([2]). Parmi ces mutants thermosensibles, on en rencontre généralement qui sont caractérisés par une incapacité à synthétiser à 41°C l'une ou l'autre des macromolécules essentielles. Certains, par exemple, après transfert de 30 à 41°C, cessent en quelques minutes de synthétiser des protéines tout en continuant d'accumuler des acides nucléiques (DNA et RNA). Nous avons cherché à déterminer les causes possibles de l'arrêt de la synthèse des protéines. Parmi les souches utilisées, certaines dérivaient de la souche parentale CR-34 (F^- Thr^- Leu^- B_1^- Thy^- Lac^-) telles T_2, T_7, T_{16} et T_{73}; d'autres de la souche CR-341 (F^- Thr^- Leu^- B_1^- Met^- Thy^- Lac^-) telles T_9 et T_{28}.

A priori, puisque tous les mutants étudiés sont capables de synthétiser du RNA à 40°C, leur inaptitude à former des protéines à cette température pouvait être liée à tout facteur intervenant dans la traduction biochimique des messagers en protéines (ribosomes, enzymes d'activation, enzymes catalysant le transfert des aminoacyles-s-RNA aux polysomes, s-RNA eux-mêmes). En effectuant des mélanges croisés entre éléments particulaires et solubles des souches CR-34 et T_2 et en comparant les aptitudes des systèmes reconstitués à synthétiser des protéines à 30 et 40°C (en présence de messager néoformé à partir du DNA du phage T_4) nous avons observé que le facteur thermosensible du mutant T_2 se trouve dans la fraction soluble (surnageant « S_1 » après sédimentation à 105 000 g). Les fractions « S_1 » du mutant T_2 et de la souche CR-34 furent alors purifiées par chromatographie ([3]) et l'on compara les capacités des fractions obtenues (F_1) à synthétiser la polyphenylalanine en présence des ribosomes de CR-34, de poly U et de s-RNA préalablement chargé à la ^{14}C-phénylalanine; ceci permit de démontrer que, même à 40°C, le fonctionnement des enzymes de transfert du mutant T_2 demeure normal.

Il s'avérait dès lors nécessaire de préciser les propriétés respectives des s-RNA et des enzymes d'activation. Nous avons donc comparé les

capacités des fractions F_1 provenant des souches CR-34 et T_2 à fixer chacun des 18 aminoacides radioactifs sur le s-RNA d'une souche sauvage d'*E. coli* ([4]) (tableau I). La mutation ne paraît affecter (du moins d'une manière absolue) que le seul attachement de la valine, à l'exclusion de celui de tout autre aminoacide. Les mutants T_7, T_{16} et T_{72} renferment également une valyl-s-RNA synthétase thermosensible.

TABLEAU I.

Activités comparatives des aminoacyles s-RNA synthétases (30 *et* 40°C) *chez les souches* CR-34 *et* CR-T_2.

Aminoacides.	CR-34. 30°C.	CR-34. 41°C.	CR-T_2. 30°C.	CR-T_2. 41°C.
Thréonine	100 = 1134 c. p. m. (*)	60	100 = 841 c. p. m.	61
Alanine	–	–	214	156
Arginine	18	12	19	15
Acide aspartique	67	84	40	30
Glycine	82	103	168	200
Glutamine	92	80	27	25
Histidine	52	56	68	72
Isoleucine	46	31	38	32
Leucine	73	36	81	56
Lysine	95	101	90	119
Méthionine	70	48	40	27
Phénylalanine	48	31	32	38
Proline	16	15	10	10
Sérine	61	34	32	15
Tyrosine	30	20	39	13
Valine	130	89	2,5	0

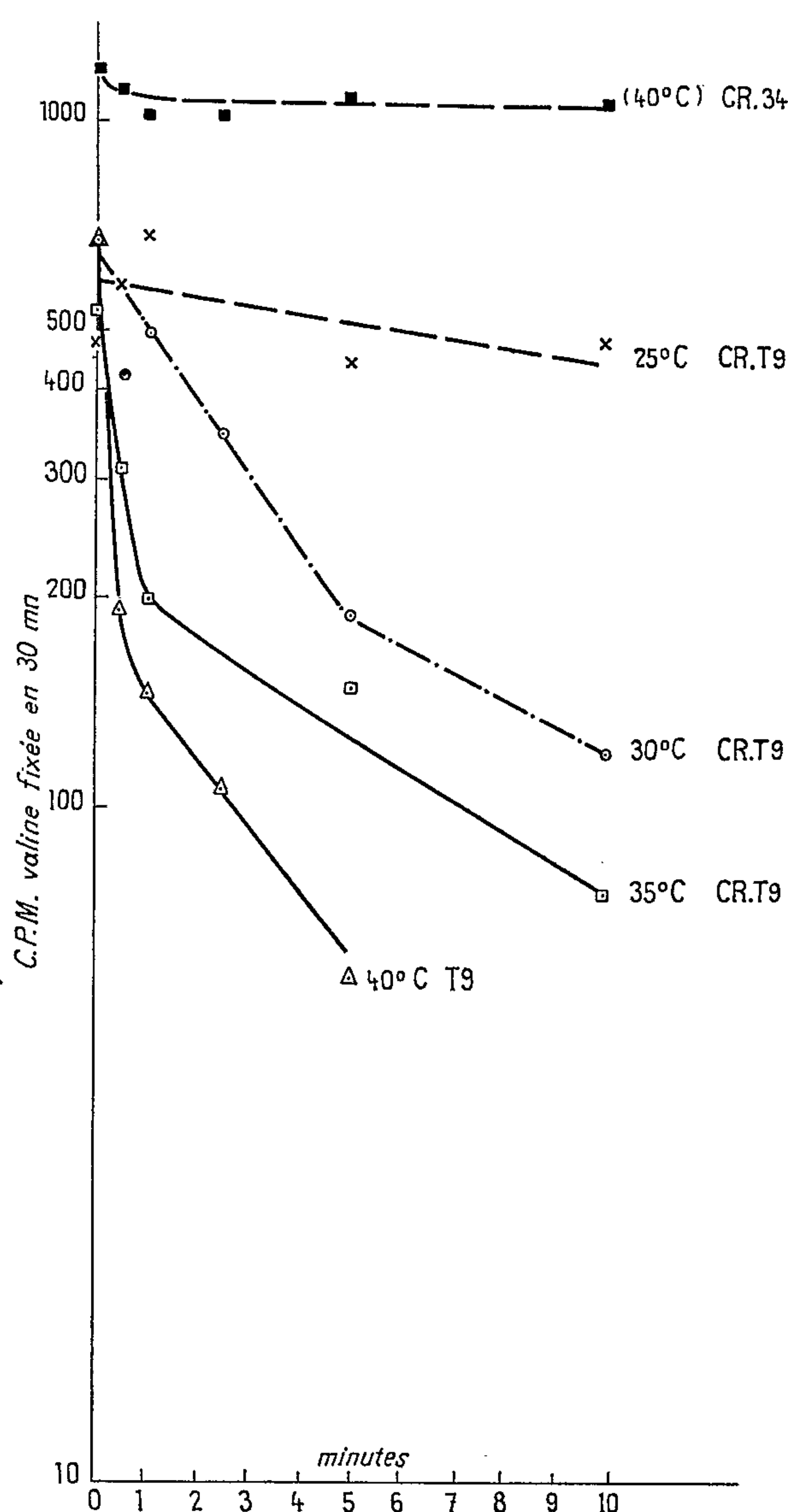
(*) 1100 c. p. m. = 100 µµm.

Le mélange réactionnel contient : 90 µg de s-RNA d'*E. coli*, 4 µg de protéines enzymatiques, 0,1 µmole d'ATP, 0,0125 µmole de chacun des aminoacides non radioactifs + 0,0125 µmole de chacun des C^{14} aminoacides testés (20 µCi = 1 µmole). Volume total : 0,1 ml.

Toutefois, si l'on fait varier les conditions utilisées pour mesurer la fixation de la valine (élévation du pH et de la concentration en ATP, addition de phosphoenolpyruvate), le mutant T_9, contrairement aux autres, chez lesquels l'activité de la valyl-s-RNA synthétase demeure pratiquement négligeable même à basse température, s'avère capable d'activer notablement cet aminoacide à 20°C, tandis qu'il en est incapable à 40°C.

La figure 1 permet de comparer les stabilités relatives des valyl-s-RNA synthétases des souches CR-34 et T_9 après des séjours de durée variable à différentes températures, l'incubation ayant lieu dans un tampon et le test de fixation étant pratiqué à 20°C. Tandis que la valyl-s-RNA synthétase de la souche sauvage est stable même à 40°C, celle du mutant est instable, et s'inactive avec des vitesses dépendant de la température.

A 40°C, la demi-vie des premiers 70 % est de l'ordre de 20 s. Toutefois, les courbes d'inactivation sont polyphasiques, ce qui paraît suggérer l'existence d'un équilibre de dissociation en sous-unités. Des six mutants étudiés, seul T_{28} s'est montré capable d'activer normalement la valine à 40°C. Si l'on joint aux exemples étudiés ici celui d'un mutant récemment décrit par Neidhardt ([5]), et qui possède également une valyl-s-RNA



Les fractions F_1 des souches CR-34 et T_9 sont incubées aux températures indiquées, au sein d'un tempon Tris : pH 7,8; Mg $(CH_3COO)_2$, 8.10^{-3} M; NH_4Cl, 6.10^{-2} M; mercapto-éthanol, 6.10^{-2} M. A des intervalles réguliers des aliquotes (8 μg de protéines) sont mélangées avec 50 μl d'un milieu contenant : 45 μg s-RNA (*E. coli* ML 308); 2 μmoles Tris HCl, pH 7,8; 3,6 μmoles NH_3Cl; 0,25 μmole Mg $(CH_3COO)_2$; 0,1 μmole ATP; 0,2 μmole PEP; 0,8 μg pyruvate kinase; 0,3 μmole mercaptoéthanol; 12 mμmoles ^{14}C-valine (22 μCi/μmole) et 6 mμmoles d'un mélange de 19 acides aminés non radio-actifs. Incubation : 30 mn à 20°C.

synthétase thermosensible, on ne peut qu'être frappé par la fréquence très élevée, ou la sélection aisée, de ce type d'altération biochimique, parmi les mutants thermosensibles en général.

Par croisement entre les souches CR T avec des souches Hfr appropriées (type sauvage), les mutations thermosensibles T_7, T_9 et T_{72} ont été localisées entre les marqueurs « Thr » et « Met » à 6 ou 7 mn du marqueur « Thr ». Ceux des recombinants qui sont thermorésistants présentent une aptitude normale à activer la valine à 40°C.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) Ce travail a bénéficié de l'aide du Fonds de Développement de la Recherche scientifique et technique, du Centre National de la Recherche Scientifique, du Commissariat à l'Énergie Atomique, de la Ligue contre le Cancer, de l'« Atomic Energy Commission » et de la « National Science Foundation » des États-Unis d'Amérique.

(2) M. Kohiyama, D. Cousin et F. Jacob (en préparation).
(3) W. Doerfler, P. Palm, E. Fuchs et W. Zillig, *Biochim. Biophys. Acta*, 76, 1963, p. 633.
(4) E. M. Martin, C. Yegian et G. Stent, *Z. Verebungslehre*, 94, 1963, p. 303.
(5) L. Eidlic et F. C. Neidhart, *J. Bacteriol.*, 89, 1965, p. 706.

(*Service de Physiologie microbienne
à l'Institut de Biologie physicochimique,
13, rue Pierre-Curie, Paris, 5e,
Laboratoire Pasteur à l'Institut du Radium,
13, rue Pierre-Curie, Paris, 5e
et Service de Génétique microbienne à l'Institut Pasteur,
28, rue du Docteur Roux, Paris, 15e.*)

IMMUNOLOGIE. — *Étude du pouvoir anticomplémentaire des protéines plasmatiques humaines. Action* in vitro *de la céruloplasmine.* Note (*) de MM. **Roger Audran** et **Marion Steinbuch**, présentée par M. René Dujarric de la Rivière.

La céruloplasmine plasmatique humaine présente un pouvoir anticomplémentaire. Cette activité est 10 fois plus grande que celle d'une quantité de cuivre équivalente et n'est pas due à un phénomène d'agrégation moléculaire.

La céruloplasmine, α_2-globuline isolée dès 1948 à partir du plasma humain par Holmberg et Laurell ([5]) représente environ 0,5 % des protéines plasmatiques. Il s'agit d'une métalloprotéine d'une couleur bleue intense contenant par molécule 8 atomes de cuivre solidement attachés au support protéique. La quasi-totalité du cuivre sérique est non dialysable et correspond au cuivre de la céruloplasmine.

L'action *in vitro* fortement anticomplémentaire de l'ion Cu^{++} ayant été démontrée par Laporte et coll. ([7]), il était intéressant de rechercher le pouvoir anticomplémentaire de la céruloplasmine. En dehors des γ-globulines (fraction II de Cohn) [([2]), ([3]), ([4]), ([6]), ([9])] et de l'albumine (fraction V de Cohn) ([4]), peu de protéines plasmatiques humaines purifiées ont fait l'objet d'une étude du pouvoir anticomplémentaire. Les fractions IV-4 et V de Cohn ont été trouvées dépourvues de pouvoir anticomplémentaire par Frommhagen et Fudenberg ([4]), mais ces auteurs n'ont pas examiné la fraction IV-1 où se trouve localisée la céruloplasmine dans le schéma 6 + 9 de Cohn.

Nous avons déterminé le pouvoir anticomplémentaire de six préparations différentes de céruloplasmine pure. Les résultats sont comparés avec ceux obtenus avec l'immunoglobuline IgG (γ_2-7S), l'albumine et le sulfate de cuivre en solution.

Matériel et technique. — L'immunoglobuline IgG et l'albumine étaient obtenues au cours du fractionnement de routine pratiqué au Centre National de Transfusion Sanguine.

La céruloplasmine était préparée, selon une méthode précédemment décrite ([12]), par sous-fractionnement de la fraction III à l'aide du rivanol (lactate de diamino-éthoxy-acridine), suivi d'une purification par chromatographie sur DEAE-cellulose puis de cristallisations.

L'homogénéité des préparations protéiques a été vérifiée par électrophorèse sur papier et sur gel d'amidon ([11]) et par immunoélectrophorèse ([10]) à l'aide d'un anti-sérum humain total et d'un antisérum spécifique. Les préparations de céruloplasmine ont également été analysées quant à leur teneur en cuivre et leur pouvoir oxydasique envers la *p*-phénylènediamine. Les préparations n°s 1 et 2 de céruloplasmine ont fait l'objet d'une ultracentrifugation analytique.

La solution cuivrique était du $CuSO_4$ M/100, rendu stable au pH 7,4 du tampon de Mayer et Levine [8] par l'addition d'une quantité adéquate de tartrate double de potassium et de magnésium, substance qui est elle-même dépourvue d'action anticomplémentaire.

La détermination du pouvoir anticomplémentaire a été réalisée selon la technique de Frommhagen et Fudenberg [4]. La plus faible quantité de protéine qui inhibe totalement 2 unités de complément hémolytique (2-C'H 50) mesure le pouvoir anticomplémentaire de la protéine examinée.

Pouvoir anticomplémentaire de la céruloplasmine comparé à ceux de la IgG *et de l'albumine.*

Protéine et sa composition en ultracentrifugation.	Taux de protéines par millilitre de solvant (mg).	Taux requis pour fixer 2-C'H 50 (mg).
IgG (Fraction II) (*) (92 % de 7 S et 8 % de 9 S)	20	2,5
Albumine	126	>63,0
Céruloplasmine n° 1 (99 % de 7 S)	30	0,9
» n° 2 (93 % de 7 S et 7 % de 11,5 S	24,5	0,7
» n° 3	23	0,7
» n° 4	25	0,7
» n° 5	20	0,6
» n° 6	14	0,8

(*) Cette préparation spécialement purifiée a subi deux lyophilisations ce qui explique la présence de 8 % de 9 S (molécules agrégées).

Résultats et discussion. — L'examen du tableau montre que le pouvoir anticomplémentaire de la céruloplasmine isolée est environ trois fois supérieur à celui d'une préparation de IgG contenant 92 % de 7 S et 8 % de 9 S, que nous avons prise pour référence (une préparation de IgG contenant 100 % de 7 S est en effet, comme l'albumine, pratiquement dépourvue de pouvoir anticomplémentaire). Le pouvoir anticomplémentaire de notre préparation de IgG (de référence) est en outre analogue à celui trouvé par Frommhagen et Fudenberg [4] sur une préparation identique. Le pouvoir anticomplémentaire de la céruloplasmine est 10 fois plus grand que celui du cuivre qu'elle contient quand celui-ci est à l'état d'ion libre; en effet le pouvoir anticomplémentaire du Cu^{++} est mesuré par 0,020 mg, alors que les 0,7 mg mesurant le pouvoir anticomplémentaire de la céruloplasmine contiennent 0,02 mg de cuivre.

La céruloplasmine présente donc un pouvoir anticomplémentaire notable qu'aucun élément ne permet d'attribuer à un phénomène d'agrégation moléculaire puisque la préparation n° 1 contenant 99 % de 7 S, donne un résultat analogue à celui de la préparation n° 2 contenant 93 % de 7 S et 7 % de 11,5 S. De plus le chauffage à 63°C, loin d'accroître le pouvoir anticomplémentaire précédent, le diminue fortement.

(*) Séance du 14 juin 1965.

(1) R. Audran, *Biologie médicale*, 44, 1960, p. 363.
(2) B. B. Davis, E. A. Kabat, A. Harris et D. H. Moore, *J. Immunol.*, 49, 1944, p. 223.
(3) C. L. Christian, *J. Exper. Med.*, 108, 1958, p. 139.
(4) L. H. Frommhagen et H. Fudenberg, *J. Immunol.*, 89, 1962, p. 336.
(5) C. G. Holmberg et C. B. Laurell, *Acta Chem. Scandinav.*, 2, 1948, p. 550.
(6) K. Ishizaka et I. Ishizaka, *J. Immunol.*, 85, 1960, p. 163.
(7) R. Laporte, L. Hardre de Looze et R. Sillard, *Ann. Inst. Pasteur*, 89, 1955, p. 16.
(8) M. M. Mayer et J. Levine, *J. Immunol.*, 72, 1954, p. 511.
(9) D. Olhagen, *Acta Med. Scandinav.*, Suppl. n° 162, 1945.
(10) J. J. Scheidegger, *Intern. Arch. Allergy, Appl. Immunol.*, 7, 1955, p. 103.
(11) O. Smithies, *Biochem. J.*, 61, 1955, p. 129.
(12) M. Steinbuch et M. Quentin, *Nature*, 183, 1959, p. 323.

(Centre National de Transfusion Sanguine,
6, rue Alexandre-Cabanel, Paris, 15e.)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 28 JUIN 1965.

PRÉSIDENCE DE M. JACQUES TRÉFOUËL.

CORRESPONDANCE.

M. le **Président** donne lecture du décret suivant :

DÉCRET

LE PREMIER MINISTRE,

Sur le rapport du ministre de l'éducation nationale,
Vu l'arrêté du 3 pluviôse an XI;
Vu l'ordonnance du 21 mars 1816;
Vu les procès-verbaux des séances tenues les 6 mai et 5 juin 1963 (1) par l'Académie des sciences de l'Institut de France;
Vu la loi de finances pour 1965,

DÉCRÈTE :

Art. 1er. — Le nombre des membres de la division des académiciens libres de l'Académie des sciences de l'Institut de France est porté de dix à quatorze.

Art. 2. — Le ministre de l'Éducation nationale est chargé de l'exécution du présent décret, qui sera publié au *Journal officiel* de la République française.

Fait à Paris, le 14 juin 1965.

Georges Pompidou.

Par le Premier ministre :
Le ministre de l'Éducation nationale,

Christian Fouchet.

L'Académie est informée de la célébration, en octobre prochain, par la **Compagnie de Saint-Gobain**, du Troisième Centenaire de la Fondation de la Manufacture Royale des Glaces de Saint-Gobain, par Lettres Patentes présentées à la signature de Louis XIV par Colbert.

(1) Erreur de rédaction : il s'agit des séances des 6 et 27 mai 1963.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Résistance à l'avancement dans les fluides*, par S. F. Hoerner. Préface de M. H. Girerd, traduit par F. M. Henry d'après l'édition originale parue en anglais sous le titre « *Fluid Dynamic drag* ».

2° *Bi-centenaire du Génie maritime* 1765-1965.

3° Universités de Clermont-Ferrand et de Toulouse : *Journal de Recherches atmosphériques*.

PRÉSENTATION DE SAVANTS.

M. **Alfred Kastler** signale la présence de M. **Karl Kelchner Darrow**, Secrétaire honoraire de la Société Américaine de Physique, Vice-Président honoraire de l'Union internationale de Physique. M. le Président lui souhaite la bienvenue et l'invite à prendre part à la séance.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** annonce le décès, survenu à Paris, le 24 juin 1965, de M. **Jacques Bourcart**, Membre de la division de Géographie et Navigation. Il invite l'Académie à se recueillir en silence, pendant quelques instants, en signe de deuil.

M. **André Gougenheim** a prononcé une allocution au nom de l'Académie aux funérailles.

La Notice nécrologique d'usage sera lue en l'une des prochaines séances.

L'Académie a reçu le télégramme suivant :

Calypso.

Président Académie des sciences.

Profondément émus décès Professeur Bourcart, équipes *Calypso* et *Catherine Laurence* adressent respectueuses condoléances, proposent donner nom Bourcart à Vallée sous-marine Aude-Narbonne.

Chef Missions concertées : Glangeaud.

ÉLECTIONS DE MEMBRES OU CORRESPONDANTS.

Par la majorité des suffrages, M. **Ralph Wyckoff**, est élu Correspondant pour les Divisions des Membres libres et des applications de la science à l'industrie en remplacement de M. *Marcel Dehalu*, décédé.

DÉSIGNATIONS.

MM. **Roger Heim** et **Georges Poivilliers** sont désignés pour représenter l'Académie aux cérémonies qui auront lieu les 16, 17 et 18 septembre 1965, à la **Smithsonian Institution**, Washington, à l'occasion du Bicentenaire de la naissance de **James Smithson**.

A 16 h 15 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 17 h 15 m.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE

DES PUBLICATIONS PÉRIODIQUES REÇUES PENDANT L'ANNÉE 1964.

L'Académie des Sciences exprime ses remerciments aux Établissements qui lui ont envoyé leurs Publications.

On trouve l'indication des bibliothèques françaises où l'on peut consulter ces périodiques dans les Ouvrages suivants :

— *Inventaire des périodiques scientifiques des bibliothèques de Paris* (1);
— *Répertoire de la presse et des publications périodiques françaises* 1960, par H. F. Raux (2);
— *Inventaire permanent des périodiques étrangers en cours (I.P.P.E.C.) : Inventaire des périodiques étrangers reçus en France par les Bibliothèques et les Organismes de documentation en* 1960-1961 (3).

Le titre des périodiques nouvellement créés est inscrit en caractères gras.

Publications des Institutions internationales.

— Agence internationale de l'énergie atomique (Wien) : *Bulletin; Communiqué de presse; Conférences, meetings, training courses in atomic energy; List of references on nuclear energy; Recent acquisitions-library.*
— Année géophysique internationale (International geophysical year) : *Annals.*
— Id. Section de géographie de l'Académie des Sciences du Kazakstan : *Materialy gliatsiologitcheskikh issledovani.*
— Id. Participation française : [*Publications*].
— Id. Université de Moscou : *Informatsionnyĭ sbornik o rabotakh po mejdounarodnomou geofizitcheskomou godou.*
— Bureau international de l'heure : *Bulletin horaire* (Paris).
— Centre international de l'enfance : *Courrier* (Paris).
— Centre international de synthèse : *Revue d'histoire des sciences et de leurs applications* (Paris).
— Commission internationale de lutte biologique contre les ennemis des cultures : *Entomophaga.*
— Communauté européenne de l'énergie atomique [Euratom] (Bruxelles); *Euratom information; Rapport général sur l'activité de la Communauté;* [*Publications*].
— Id. Bibliothèque centrale (Bruxelles) : *Catalogue systématique des ouvrages.*
— Congrès géologique international. Commission de stratigraphie : *Lexique stratigraphique international.*
— Conseil international des Unions scientifiques : *I. C. S. U. Review of world science* (Amsterdam); **I.C.S.U. Bulletin.**

(1) Paris, Masson, 1924-1925; 4 fasc. et 2 suppléments (1929-1939).
(2) Paris, Édition de la documentation française, 1961.
(3) Direction des Bibliothèques de France, Paris, Bibliothèque Nationale, 1962.

— Id. Committee on Space Research (COSPAR) : *Information bulletin.*
— Fédération mondiale des travailleurs scientifiques (Londres) : *Le monde scientifique.*
— Information Center on International Physics Activities : *Information Booklet on physics organizations abroad.*
— Institut international de statistique : *Revue* (La Haye).
— Institut international du froid : *Bulletin* (Paris).
— International Lead Zinc Research Organization : *Organolead chemistry.*
— The international Nickel Company (London) : *The Nickel bulletin* (London); *Revue Inco-Mond* (Paris et Bruxelles).
— Organisation des Nations Unies pour l'éducation, la science et la culture (UNESCO) : [*Publications*].
— Organisation européenne pour la recherche nucléaire (C. E. R. N.) (Genève) : *Communiqué de presse; Courrier C. E. R. N.*
— Union astronomique internationale : *Information bulletin* (Hailsham); *Quarterly bulletin on solar activity* (Zürich).
— Union géodésique et géophysique internationale : *Chronique de l'U. G. G. I.* (Paris).
— Union internationale des sciences biologiques : *Bulletin.*
— Union internationale d'histoire et de philosophie des sciences. Division d'histoire des sciences : *Archives internationales d'histoire des sciences* (Paris).
— Union internationale pour la conservation de la nature et de ses ressources : *Bulletin* (*U. I. C. N.*) (Morges) ; *Procès-verbaux et rapports.*
— Universités néerlandaises pour la coopération internationale : *Enseignement supérieur et recherches scientifiques aux Pays-Bas.*
— *Acier-Stahl-Steel, revue internationale des applications de l'acier* (Paris).
— *Archives internationales de Pharmacodynamie et de Thérapie* (Gand).
— *L'Enseignement mathématique* (Genève).
— *Internationale Bibliographie der Strömungstechnik* 1959-1962.
— *International year book for the quarternary geology and palaeogeography, coastal morphology and shore processes, Marine geology and recent tectonics of the Baltic sea area.*
— *Metra.*
— *Revue internationale de la Croix-Rouge.*

EUROPE.

France.

ANGERS. — Facultés catholiques de l'Ouest : *Revue.*

AUTUN. — Société d'histoire naturelle : *L'Eduen.*

BANYULS-SUR-MER. — Université de Paris. Laboratoire Arago : *Travaux du laboratoire Arago; Vie et Milieu.*

BELLEVUE. — Centre National de la Recherche Scientifique : *Journal.*

BESANÇON. — Université : *Annales scientifiques* 2e *série* (*Géologie, Physique, Zoologie*).
— Id. Observatoire : *Annales.*

BIARRITZ. — Centre d'études et de recherches scientifiques : *Bulletin.*

BORDEAUX. — Faculté des sciences : *Recueil des travaux du laboratoire de biologie végétale.*
— Société des sciences physiques et naturelles : *Mémoires; Procès-verbaux.*
— Société linnéenne : *Le Botaniste; Procès-verbaux.*

CHERBOURG. — Société Nationale des Sciences naturelles et mathématiques : *Mémoires.*

CLERMONT-FERRAND. — Université. Faculté des sciences. Observatoire du Puy de Dôme : *Journal de Recherches atmosphériques.*

GAP. — Société d'études historiques, scientifiques, artistiques et littéraires des Hautes-Alpes : *Bulletin.*

GRENOBLE. — Université : *Annales de l'Institut Fourier.*
— Id. Faculté des sciences : *Travaux du laboratoire de géologie.*
— *Société scientifique du Dauphiné.*

LE MANS. — Société d'agriculture, sciences et arts de la Sarthe : *Bulletin.*

LYON. — *La France et ses parfums.*

MARSEILLE. — Coopération méditerranéenne pour l'énergie solaire : *Bulletin.*
— Faculté des sciences : *Annales.*

MULHOUSE. — Société industrielle : *Bulletin.*

NANCY. — Académie de Stanislas : *Mémoires.*
— École nationale des eaux et forêts et Station de recherches et expériences : *Annales.*

PARIS. — Académie d'agriculture de France : *Comptes rendus hebdomadaires des séances.*
— Académie de pharmacie : *Annales pharmaceutiques françaises.*
— Académie des sciences : *Annuaire; Comptes rendus hebdomadaires des séances.*
— Académie nationale de médecine : *Bulletin.*
— Amis de l'Assistance publique (Les) : *L'Hôpital et l'aide sociale à Paris.*
— Association amicale des anciens élèves de l'École centrale des arts et manufactures : *Arts et manufactures.*
— Association de conseillers scientifiques de gestion : *Metra.* — Voir **Publications des Institutions internationales.**
— Association des Amis des Musées de la marine : *Neptunia;*
— Association des ingénieurs en anticorrosion : *Bulletin d'informations; Corrosion et anti-corrosion.*
— Association européenne de l'Amélioration des Plantes : *Eucarpia.*
— Association des Docteurs-Ingénieurs de France : *Annuaire; Thèses et Travaux.*
— Association française pour l'avancement des sciences : Voir *Revue générale des sciences pures et appliquées.*
— Association française pour l'étude des eaux : *Eaux et industries.*
— Bureau des Longitudes : *Annuaire.*
— Bureau universitaire de statistique et de documentation scolaires et professionnelles : *Annexe statistique au feuillet documentaire.*
— Bureau Veritas : *Bulletin technique du « Veritas ».*
— Centre culturel américain : *Informations et documents.*
— Centre d'études et de recherches psychologiques : *Bulletin du C. E. R. P.*
— Centre d'études géologiques et minières : *La chronique des mines et de la recherche minière.*
— Centre d'information du nickel : *Revue du nickel.*
— Centre d'information cuivre, laitons, alliages : *Cuivre, laitons, alliages.*
— Centre national de la recherche scientifique : *Rapport d'activité.*
— Id. Centre de documentation : *Journal des recherches;* [*Publications*].
— Centre national d'études spatiales : *La recherche spatiale.*
— Centre technique industriel de la construction métallique : [*Publications*].
— Collège de France : *Annuaire.*
— Collège de médecine des hôpitaux de Paris : *Annales de génétique* (*Semaine des hôpitaux*).
— Comité central d'océanographie et d'études des côtes : *Cahiers océanographiques.*
— Comité électrotechnique français et Union technique de l'électricité : *Revue générale de l'électricité.*
— Comité national français pour les recherches antarctiques : *Rapport;* [*Publications*].
— Commissariat à l'énergie atomique : *Bulletin d'informations scientifiques et techniques;* [*Publications*].
— Délégation générale à la recherche scientifique et technique : *Le progrès scientifique; Notes de lecture.*
— École normale supérieure : *Annales scientifiques.*
— Expéditions polaires françaises : [*Publications*].
— Institut de recherches agronomiques tropicales et des cultures vivrières : *L'Agronomie tropicale; Riz et Riziculture.*

— Institut de recherches du coton et des textiles exotiques : *Coton et fibres tropicales.*
— Institut des pêches maritimes : *Revue des travaux.*
— Institut Henri Poincaré : *Annales.*
— Institut national de la Recherche agronomique : *Annales* (*Annales agronomiques; Annales de physiologie végétale; Annales des épiphyties; Annales de l'abeille; Annales de zootechnie; Annales de technologie agricole*).
— Institut national de la Statistique et des Études économiques : *Annuaire statistique de la France.*
— Institut océanographique : *Annales.*
— Institut Pasteur : *Annales.*
— Institut pédagogique national : *Informations statistiques;* **Repères, Revue Européenne pour l'Expansion des Recherches éducatives et sociales.**
— Ligue nationale française contre le cancer : *La lutte contre le cancer.*
— Météorologie nationale : *Bulletin annuel du service météorologique de la Métropole et de l'Afrique du Nord.*
— Ministère de l'Éducation nationale : *Bulletin officiel de l'Éducation nationale.*
— Id. Comité universitaire d'information pédagogique : *L'éducation nationale.*
Id. Institut pédagogique national : *Informations et documents; Informations statistiques.*
— Ministère de l'Industrie. Service de la Carte géologique de la France : *Mémoires.*
— Ministère des Affaires étrangères. Direction générale des affaires culturelles et techniques : *Informations scientifiques françaises.*
— Ministère des Armées : *Mémorial de l'Artillerie française.*
— Ministre d'état chargé du Sahara, des départements et territoires d'outre-mer : *Terres australes et antarctiques françaises* (*T. A. A. F.*).
— Muséum national d'histoire naturelle : *Adansonia; Cahiers du Pacifique;* [*Publications*].
— Observatoire de Paris : *Bulletin astronomique; Notes et informations.*
— Office de la Recherche scientifique et technique outre-mer : *Cahiers* (*pédologie*).
— Palais de la découverte : *Conférences.*
— Préfecture de la Seine : *Bulletin bibliographique mensuel.*
— Préfecture de Police : *Bulletin d'information.*
— Presses universitaires de France : *Moisson de l'esprit.*
— Radiodiffusion-Télévision Française : *Rapport annuel.*
— Service de santé des armées. Centre de recherches : *Revue des Corps de santé des armées.*
— Service hydrographique de la marine : *Annuaire des marées; Avis aux navigateurs.*
— Id. Comité central d'océanographie et d'études des côtes : *Cahiers océanographiques.*
— Société astronomique de France : *L'Astronomie.*
— Société chimique de France : *Bulletin.*
— Société de biologie et de ses filiales : *Comptes rendus des séances.*
— Société de chimie physique : *Journal de chimie physique et de physicochimie biologique.*
— Société de géographie : *Annales.*
— Société d'encouragement pour l'industrie nationale : *L'industrie nationale* (*Comptes rendus et conférences*).
— Société d'entraide des Membres de l'ordre National de la Légion d'honneur : *Bulletin.*
— Société de pathologie exotique et de ses filiales : *Bulletin.*
— Société des anciens élèves des écoles nationales d'arts et métiers : *Arts et métiers.*
— Société des explorateurs et des grands voyageurs français : *Cahiers des explorateurs.*
— Société des ingénieurs civils de France : *Mémoires.*
— Société française de physiologie végétale : *Bulletin.*
— Société française des électriciens : *Bulletin.*
— Société française des électroniciens et des radioélectriciens : *L'onde électrique.*
— Société géologique de France : *Bulletin; Compte rendu sommaire des séances; Mémoires.*
— Société mathématique de France : *Bulletin.*
— Union technique de l'électricité : Voir Comité électrotechnique français et Union technique de l'électricité.
— *Agriculture pratique* (*L'*).

— *Annales de chimie.*
— *Annales de génétique.*
— *Annales de physique.*
— *Annales des ponts et chaussées.*
— *Anthropologie (L').*
— *Arts et manufactures.* — Voir Association amicale des anciens élèves de l'École centrale des arts et manufactures.
— *Arts et métiers.* — Voir Société des anciens élèves des écoles nationales d'arts et métiers.
— *Bulletin des sciences mathématiques.*
— *Cahiers du Pacifique.* — Voir Muséum national d'histoire naturelle.
— *Informations scientifiques françaises.*
— *Ingénieurs et techniciens.*
— *Journal de mathématiques pures et appliquées.*
— *Nature (La); Science progrès.*
— *Pétrole progrès.*
— *Progrès médical (Le).*
— *Propriété industrielle nucléaire (La).*
— **Revue de chimie minérale.**
— *Revue des corps de santé des armées (terre, mer, air).* — Voir Service de santé des armées.
— *Revue de l'économe : La vie collective.*
— *Revue de l'Enseignement supérieur.*
— *Revue des sciences pures et appliquées et Bulletin de l'Association française pour l'avancement des sciences.*
— *Revue générale de thermique.*
— *Technique appliquée.*
— *Technique moderne (La).*
— *Techniques du pétrole.*

POITIERS. — Institut de géologie et d'anthropologie préhistorique de la Faculté des Sciences de Poitiers : *Travaux.*

ROUEN. — *Revue des Sociétés savantes de Haute-Normandie.*

SACLAY. — Commissariat à l'Énergie atomique. Centre d'études nucléaires de Saclay. Service de documentation : *Bulletin d'informations scientifiques; Bulletin d'informations scientifiques et techniques;* **Études Économiques**; *Rapport C. E. A.; Série « bibliographies ».*

STRASBOURG. — Association philomatique d'Alsace et de Lorraine : *Bulletin.*
— Université. Service de la carte géologique d'Alsace et de Lorraine : *Bulletin.*

TOULON. — Académie du Var : *Bulletin.*

TOULOUSE. — Académie des sciences, inscriptions et belles-lettres : *Mémoires.*
— Université. Observatoire astronomique et météorologique : *Annales; Rapport annuel.*
— Id. Faculté des sciences. Laboratoire de zoologie : [*Publications*].

Albanie.

TIRANA. — Drejtoria e statistikès : (*e*) *Sh*(*qipërisë*).
— Université : *Buletin i Universitetit shtetëror të Tiranës* (*Seria shkencat mjekesore; Seria shkencat natyrore; Seria shkencat shoqerore*).

Allemagne.

BERLIN. — Botanischen Garten und Museum : *Willdenowia.*
— Deutsche Akademie der Wissenschaften : *Abhandlungen* (*Klasse für Bergbau; Klasse für Chemie, Klasse für Mathematik, Physik und Technik; Klasse für Medizin*); *Monatsberichte; Sitzungsberichte* (*Klasse für Bergbau; Klasse für Chemie*).

— Id. Institut für reine Mathematik : *Mathematische Nachrichten; Zentralblatt für Mathematik und ihre Grenzgebiete.*

BONN. — Naturhistorischer Verein der Rheinlande und Westfalens : *Decheniana.*

FRANKFURT AM MAIN. — Institut für angewandte Geodäsie : *Nachrichten aus dem Karten- und Vermessungswesen* (Reihe I : *Deutsche Beiträge und Informationen.* Voir MÜNCHEN).

GÖTTINGEN. — Akademie der Wissenschaften : *Göttingische gelehrte Anzeigen.*

— Id. Mathematisch-physikalische Klasse : *Nachrichten.*

HALLE AM SAALE. — Deutsche Akademie der Naturforscher Leopoldina : *Leopoldina; Nova Acta Leopoldina.*

— Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg : *Wissenschaftliche Zeitschrift (Math.-natürwissenschaftliche Reihe).*

HANNOVER. — Bundesanstalt für Bodensforschung und geologische Landesämfern der Bundesrepublik Deutschland : *Beihefte zum geologischen Jahrbuch; Geologisches Jahrbuch.*

— Technische Hochschule : *Jahrbuch.*

HEIDELBERG. — Astronomisches Rechen-Institut : *Astronomischer Jahresbericht.*

— *Stoma.*

HEIDELBERG-KÖNIGSTUHL. — Landessternwarte : *Mitteilungen.*

IÉNA. — Friedrich-Schiller-Universität : *Wissenschaftliche Zeitschrift (Mathematisch-Naturwissenschaftliche Reihe).*

KÖLN. — Arbeitsgemeinschaft für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen : *Wissenschaftliche Abhandlungen;* [*Publications*].

LEIPZIG. — Deutsche Institut für Länderkunde : *Wissenschaftliche Veröffentlichungen.*

— Karl-Marx-Universität : *Bibliographie zur Universitatsgeschichte; Wissenschaftliche Zeitschrift;* [*Publications*].

MÜNCHEN. — Bayerische Akademie der Wissenschaften. Deutsche geodätische Kommission : [*Veröffentlichung*] (Reihe A : *Theoretische Geodäsie;* Reihe B : *Angewandte Geodäsie;* Reihe C : *Dissertationen*) (voir FRANKFURT AM MAIN). (Reihe D : *Tafelwerke;* Reihe E : *Geschichte und Entwicklung der Geodäsie*).

— Bayerische Staatssammlung für Paläontologie und historische Geologie : *Mitteilungen.*

OFFENBACH AM MAIN. — Deutsche Wetterdienst : *Die Grosswetterlagen Mitteleuropas; Monatlicher Witterungsbericht.*

ROSTOCK. — Universität : *Technik und Universitas.*

TAUTENBURG (près Iéna). — Karl-Schwarzschild Observatorium : *Mitteilungen.*

Autriche.

WIEN. — Österreichische Akademie der Wissenschaften : *Almanach.*

— Id. Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse : *Anzeiger; Denkschriften; Monatshefte für Chemie; Sitzungsberichte* (I : *Biologie, Mineralogie, Erdkunde und verwandte Wissenschaften;* II : *Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Technik*); [*Publications*].

— *Archiv für Meteorologie, Geophysik und Bioklimatologie.* (*Serie* B : *Allgemeine und biologische Klimatologie*).

— *Neue Physik.*

Belgique.

BRUXELLES. — Académie royale de Belgique. Classe des sciences : *Bulletin.*

— Académie royale de médecine de Belgique : *Bulletin; Mémoires.*

— Académie royale des sciences d'outre-mer : *Bulletin des séances; Mémoires in-4°* (*Classe des sciences naturelles et médicales; Classe des sciences techniques*).

— Institut national pour l'étude agronomique du Congo Belge : [*Publications*].
— Institut des Parcs nationaux du Congo et du Rwanda : *Exploration du Parc national de la Garamba;*
— Institut royal des sciences naturelles de Belgique : *Mémoires.*
— Institut royal météorologique : *Contributions;* [*Publications*].
— Jardin botanique de l'État : *Bulletin;* [*Publications*].
— Koninklijke Commissie : *Bulletin.*
— Observatoire royal de Belgique : *Annuaire.*
— Société belge de géologie, de paléontologie et d'hydrologie : *Bulletin.*
— Société royale zoologique de Belgique : *Annales.*
— Société scientifique : *Annales :* Série I (*Sciences mathématiques, astronomiques et physiques*).
— Université libre. Institut d'Astronomie et d'Astrophysique : [*Publications*] (*série A, série B*).

GAND. — Rijksuniversiteit te Gent : *Plechtige opening der Leergangen.*
— Id. : Observatorium. Meteorologie en Geophysica : *Mededeling.*
— *Archives internationales de pharmacodynamie et de thérapie.* Voir **Publications des Institutions Internationales.**

LIÈGE. — Société d'études et d'expansion : *Revue.*
— Société géologique de Belgique : *Annales* (*Mémoires in-8°*).
— Société royale des sciences : *Bulletin; Mémoires.*
— *Archives de biologie.*

LOUVAIN. — Société scientifique de Bruxelles : *Revue des questions scientifiques.*

UCCLE. — Institut royal météorologique de Belgique : *Contributions; Observations ionosphériques* (*Station de Dourbes*)*; Publications* (Séries A).
— Observatoire royal de Belgique : *Bulletin; Communications.*

Bulgarie.

SOFIA. — Académie bulgare des sciences : *Doklady bolgarskoï Akademii nauk* (*Comptes rendus*)*; Encyclopédie.*
— Id. Bibliothèque centrale : *Résumé des travaux publiés par l'Académie des sciences de Bulgarie.*
— Id. Centre of scientific information and documentation : *Abstract of Bulgarian scientific literature.*
— Id. Classe des sciences mathématiques et physiques : *Izvestija na fizitcheskija Instituts Aneb* (*Bulletin de l'Institut de physique et de recherches atomiques*).

Citta del Vaticano.

CASTEL GANDOLFO. — Specola Vaticana : *Comunicazione. Annual Report.*
— Id. Laboratorio astrofisico : *Ricerche spettroscopiche.*
— Specola Astronomica vaticana : *Ricerche astronomiche.*

Danemark.

AARHUS. — Det laerde selskab i Aarhus (Société des sciences et des lettres d'Aarhus) : *Årbog.*
— Societates mathematicæ daniæ, fenniæ, islandiæ, norvejiæ, svegiæ : *Mathematica scandinavica.*
— Université : *Aarsberetning;* (*Aarsskrift for Aarhus Universitet*).

CHARLOTTENLUND. — Det Danske meteorologiske Institut : *Meddelelser.*

KOBENHAVN (COPENHAGUE). — Danish atomic energy commission : *Report on the activities.*

— Danmarks Institut for international udveksling af videnskabelige publikationer (Institut danois des échanges internationaux de publications scientifiques et littéraires) : *Bibliografi over Danmarks offentlige publikationer.*
— Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab (Académie royale des sciences et des lettres) : *Biologiske Meddelelser; Biologiske Skrifter; Matematisk-fysiske Meddelelser; Matematisk-fysiske Skrifter.*
— Geodaetisk Institut : *Skrifter (Mémoires).*
— Kommissionen for Videnskabelige Undersøgelser i Grønland : *Meddelelser om Grønland.*
— Societates mathematice : *Mathematica Scandinavica.*
— *Dania polyglotta.*

Espagne.

Barcelone. — Real Academia de ciencias y artes : *Memorias.*

Granada. — Consejo superior de investigaciones cientificas. Patronato « Santiago Ramon y Cajal ». Universidad. Instituto « Lopez-Neyra » de parasitologia : *Revista iberica de parasitologia.*

Madrid. — Consejo superior de investigaciones cientificas. Patronato « Alfonso el Sabio ». Instituto de investigaciones geologicas « Lucas Mallada » : *Estudios geologicos.*
— Id. Instituto « Eduardo Torroja » de la construccion y del cemento : *Informes de la construccion.*
— Id. Instituto « Jorge Juan » de matematicas y la Real Sociedad matematica española : *Gaceta matematica; Revista matematica hispano-americana.*
— Id. Instituto nacional de geofisica : *Revista de geofisica.*
— Id. Real Sociedad española de Historia naturla : *Boletin : Seccion biologica.*
— Id. Voir Real Sociedad española de fisica y quimica.
— Id. Patronato « Alonso de Herrera ». Instituto botanico « Antonio Cavanilles » : *Anales (Anales del Jardin botanico de Madrid).*
— Id. Instituto de edafologia y agrobiologia : *Anales de edafologia y agrobiologia.*
— Id. Instituto « Jaime Ferran » de microbiologia : *Microbiologia española.*
— Id. Instituto « Jose Celestina Mutis » de citogenetica : *Farmacognosia, Genetica iberica.*
— Id. Instituto « Juan Sebastian Elcano » : *Estudios geograficos.*
— Id. Instituto Nacional del Combustible : *Combustibles.*
— Id. Instituto « Nicolas Antonio » : *Bibliotheca hispana* (Seccion segunda : *Ciencias*).
— Id. Patronato « Juan de la Cierva » de investigation tecnica : *Revista de ciencia aplicada.*
— Id. *Instituto del hierro y del acero.*
— Id. Patronato « Santiago Ramon y Cajal ». Departamento de farmacia galenica y Sociedad española de farmacotecnica : *Galenica acta.*
— Id. Instituto Cajal de investigationes biologicas : *Trabajos.*
— Id. Instituto español de entomologia : *Eos, revista española de entomologia, Graellsia, revista de entomologos espanoles.*
— Instituto Geografico y Catastral. Observatorio Astronomico : *Anuario; Boletin astronomico.*
— Instituto nacional de Racionalizacion del Trabajo : *Revista.*
— Real Academia de ciencias exactas, fisicas y naturales : *Anuario; Memorias; Revista.*
— Real Sociedad española de fisica y quimica : *Anales* (A : *Fisica;* B : *Quimica*).
— Universidad : *Revista.*
— Id. Laboratoire de recherches biologiques : *Travaux* (Deuxième édition).

San Fernando (Cadiz). — Instituto y Observatorio de marina : *Efemérides astronomicas.*

Valencia. — Consejo superior de investigaciones cientificas. Patronato « Santiago Ramon y Cajal ». Instituto nacional de ciencias medicales : *Archivos español de morfologia.*

Finlande.

HELSINKI. — Academiæ Scientiarum Fennicæ. Geologica-Geographica. (Série A) *Annales*: (*Mathematica, Medica, Physica*).
— Astronomical Observatory : [*Publications*].
— Finnische geodätische Institut : *Suomen geodeettisen laitoksen julkaisuja* (*Veröffentlichungen*).
— Helsingin Yliopisto. Meteorologian laitos (University. Institute of Meteorology) : *Mitteilungen*.
— Societas geographica fenniæ : *Fennia*.
— Societas scientiarium fennica (Finska Vetenskaps Societeten). *Arsbok-Uvosikirga; Bidrag till kännedom av Finlands natur och folk; Commentationes biologicæ; Commentationes physico-mathematicæ.*
— Suomalaisen Tiedeakatemia (Academia scientiarum fennica) : *F(olklore) F(ellows) Communications; Sitzungsberichte der finnischen Akademie der Wissenschaften (Proceedings); Toimituksia* (*Annales Academiæ scientiarum fennicæ*, Series A (I. *Mathematica;* II. *Chemica;* III. *Geologica-geographica;* IV. *Biologica;* Serie B (*Psychology*).
— Id. Geophysikalische Observatorium : *Veröffentlichungen.*

OTANIEMI. — Geologinen Tutkimuslaitos : *Bulletin de la Commission géologique de Finlande.*

Grande-Bretagne.

ALDERMASTON. — United Kingdom atomic energy authority. Atomic weapons research establishnnent : *A. W. R. E. Report.*

CAMBRIDGE. — Observatories : *Contributions; Reprints.*
— Philosophical Society : *Biological reviews; Proceedings.*
— University : *Report of the Observatories syndicate.*
— Id. National Institute of oceanography : *Annual Report.*

DORCHESTER (DORSET). — Atomic energy establishment : *Reactor group; Report.*

EDINBURGH. — Geological Society : *Transactions.*
— Royal Society : *Proceedings* (Section A : *Mathematical and physical sciences;* Section B : *Biology*); *Transactions; Year book.*

GLASGOW. — Royal Philosophical Society : **Philosophical Journal.**
— University : *Calendar.*

HAILSHAM. — Nautical Almanac Office : *The American ephemeris and nautical almanach; The astronomical ephemeris; Explanatory supplement.*
— Royal Greenwich Observatory : *Bulletins; Greenwich observations in astronomy and magnetism; Royal observatory annals; Royal observatory bulletins.*

HARPENDEN. — Rothamsted experimental Station : *Report; Rothamsted memoirs on agricultural science.*

HARWELL. — U. K. Atomic energy authority. Atomic energy research establishment : *Reactor group; Research group.*
— Id. Id. : *Analytical method; Bibliography; Report; Translation.*

LONDON. — Association for programmed learning : **Journal.**
— British Antarctic survey (Falkland Islands dependencies survey) : *Scientific reports. Bulletin.*
— British medical association : *British medical journal Abstracts of world medicine.*
— Chemical Society : *Journal; Proceedings.*
— Ciba Foundation : *Report; Study group; Symposium.*
— Geological Society : *Proceedings; Quarterly journal.*
— Institution of electrical engineers : **Current papers**; *Science abstracts* (A : *Physics abstracts;* B : *Electrical engineers abstracts*).

— Institution of mechanical engineers : *The Chartered mechanical engineer; Proceedings of the automobile division; Proceedings of the Institution of mechanical engineers.*
— Linnean Society : *The Journal (Botany, Zoology); Proceedings.*
— Meteorological Office : *Monthly weather report; The observatories' year book; Scientific paper.*
— Nautical Almanac Office : Voir HAILSHAM.
— Physical Society : *Proceedings.*
— Royal astronomical Society : *Monthly notices; The quarterly journal.*
— Royal geographical Society : *The geographical journal.*
— Royal Institution of Great Britain : *Proceedings.*
— Royal Observatory : *Bulletin.*
— Royal Society : *Biographical memoirs of fellows; Bulletin; Notes and records; Philosophical transactions; Proceedings* (Series A : *Mathematical and physical sciences;* Series B : *Biological sciences*).
— Id. International scientific informations services : *Bulletin.*
— Royal Society of medicine : *Proceedings.*
— Science Museum library : *List of accessions to the library.*
— United Kingdom atomic energy authority : *Annual report; Atom; Atomic energy, Research reactors.*
— Id. Voir HARWELL.
— *Electrical export review.*
— *Electrical review.*
— *Endeavour.*
— *Nature.*
— *Platinum metals review.*

LONG ASHTON. — University of Bristol. Agricultural and horticultural research station (The National fruit and cider Institute) : *The annual report.*

MANCHESTER. — British engine boiler and electrical insurance : *Technical report.*

Grèce.

ATHÈNES. — *Krikos (The Link).*

Hongrie.

BUDAPEST. — Chambre de commerce de Hongrie : *Commerce extérieur hongrois; L'exportateur hongrois.*
— Institut de Recherches des Ressources Hydrauliques : *Comptes-Rendus.*
— Magyar tudomanyos Akademia (Academie scientiarum hungaricæ) : *Acta agronomica; Acta biologica; Acta botanica; Acta chimica; Acta chirurgica; Acta et studie; Acta mathematica; Acta medica; Acta microbiologica; Acta morphologica; Acta pædiatrica; Acta physica; Acta physiologica; Acta technica; Acta veterinaria; Acta zoologica; Magyar tudomany.*
— Vizgazdálkodási tudományos kutato Intézet. (Institut de recherches de ressources hydrauliques) : *Vizügyi Közlemények (Revue d'hydraulique). [Publications].*

SZEGED. — Université : *Acta scientiarum mathematicarum.*

Irlande.

DUBLIN. — Dunsink Observatory : *Reprints.*
— Royal Dublin Society : *The scientific proceedings (Series A, Series B).*
— Royal Irish Academy : *Proceedings* (Sections *A, B,* C).

Italie.

CATANIA. — Accademia gioenia di scienze naturali in Catania : *Bolletino delle sedute.*

— Osservatorio Astrofisico : *Pubblicazioni.*

— Universita. Seminario matematico : *Matematiche.*

FIRENZE. — Istituto geografico militare : *Bollettino di geodesia e scienze affini; l'Universo.*

GENOVA. — Societa di Geofisica e Meteorologia : *Bolletino.*

MESSINA. — Societa peloritana di scienze fisiche, matematiche e naturali : *Atti.*

MILANO. — Accademia medica lombarda : *Atti.*

— Istituto lombardo. Accademia di scienze e lettere : *Rendiconti* (A : *Scienze matematiche, fisiche chimiche e geologiche;* B : *Scienze biologiche e mediche*).

— Museo della Scienza e della Tecnica : *International Symposium on Fleming's Lysozyme.*

MODENA. — Accademia nazionale di scienze, lettere e arti : *Atti e memorie.*

— Università. Osservatorio geofisico : *Pubblicazioni.*

— Id. Id. Seminario matematico e fisico : *Atti.*

NAPOLI. — Società nazionale di scienze, lettere e arti : *Rendiconti dell'Accademia delle scienze fisiche e matematiche.*

PADOVA. — Università : *Rendiconti del Seminario matematico.*

PALERMO. — Accademia di scienze, lettere e arti : *Atti* (*scienze*).

— Circolo matematico : *Rendiconti.*

— Istituto botanico e Giardino coloniale di Palermo : *Lavori.*

PISA. — Università. Facoltà d'ingegneria : *Pubblicazioni.*

ROMA. — Accademia nazionale dei Lincei : *Annuario; Atti* (*Memorie, Rendiconti : classe di scienze fisiche, matematiche e naturali*); *Quaderno* (*Problemi attuali di scienze e di cultura*); *Rendiconti delle adunanze solenni.*

— Consiglio nazionale delle ricerche : *Archivio oceanografia e limnologia. La Ricerca scientifica* (*Parte I : Rivista. Parte II : Rendiconti; Notiziario de « la ricerca scientifica »; Quaderni de la ricerca scientifica; Supplemento* (*chimica*).

— Istituto superiore di sanità : *Rendiconti.*

— *Informazione scientifica.*

TORINO. — Accademia delle scienze : *Atti* (I. *Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali*).

TRIESTE. — Osservatorio geofisico sperimentale : *Bollettino di geofisica teorica ed applicata; Pubblicazioni.*

VENEZIA. — Consiglio nazionale delle ricerche. Centro nazionale di studi talassografici : *Archivio di oceanografia e limnologia.*

— Istituto veneto di scienze, lettere ed arti : *Atti* (*Parte generale e atti ufficiali*); *Memorie* (*Classe di scienze matematiche e naturali*).

Luxembourg.

LUXEMBOURG. — Institut Grand-ducal. Section des sciences naturelles, physiques et mathématiques : *Archives.*

Monaco.

MONACO. — Institut océanographique : *Bulletin.*

Norvège.

BERGEN. — Universitetet : *Årbok* (*Matematisk-naturvitenskapelig serie, medisinsk serie*); *Årsmelding.*

— Id. Geofysisk Institutt : *Annual Report; Publikasjoner.*

BLINDERN (OSLO). — Université. Matematisk Institutt : *Nordisk matematisk tidskrift.*

OSLO. — Norske ingeniørorening og den polytekniske forening : *Teknisk ukeblad.*

— Det Norske meteorologiske Institutt : *Norsk meteorologisk Arbok.*

— Norske videnskaps-Akademi : *Astrophysica norvegica; Geofysiske publikasjoner (Geophysica norvegica).*

Pays-Bas.

AMSTERDAM. — Excerpta medica Foundation : *Excerpta medica* (Section II : *Physiology, Biochemistry and Pharmacology;* Section XVI : *Cancer*).

— Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen : *Jaarboek; Proceedings* (Séries A : *Mathematical sciences;* B : *Physical sciences;* C : *Biological and medical sciences Mededelingen*); *Verhandelingen* (*Indagationes Mathematicae*).

— Stichting Physica (Fondation Physica) : *Physica* (Série IV A des *Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles*).

— Wiskundig Genootschap : *Nieuw archief voor wiskunde.*

DE BILT. — Koninklijk Nederlands meteorologische Instituut : *Jaarboek A* (*Meteorologie*); *Seismic records at De Bilt; Synoptic and upper air observations in the Netherlands; Yearbook Geomagnetism.*

DEN HELDER. — Société néerlandaise de zoologie : *Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles* (Série IV A : *Physica*).

GRONINGEN. — University. Kapteyn astronomical laboratory : *Observations of variable stars; Report.*

— *Nieuw Archief voor wiskunde.*

LEIDEN. — University. Kamerlingh Onnes Laboratory : *Communications.*

'S-GRAVENHAGE. — Commissie voor hydrologisch onderzoek T. N. O. : *Verslagen en mededelingen; Verslag van de Technische bijeenkomst.*

— Fondation des Universités néerlandaises pour la Coopération internationale : *Enseignement supérieur et recherches scientifiques aux Pays-Bas.*

UTRECHT. — Rijksuniversiteit. Physiologisch Laboratorium : *Onderzoekingen.*

Pologne.

BIALYSTOK. — Akademia medyczna im. Juliana Marchlewskiego : *Sklad osobowy i program wykladów.*

KRAKOW. — Instytut fizyki jadrowej w krakowie : *Report.*

— Institute of nuclear physics : *Report.*

— Polish Academy of sciences : **Folia Histochemica et cytochemica.**

— Polska Akademia nauk. Komisja nauk geologicznych : *Folia quaternaria.*

— Id. Komisja nauk rolniczych i lesnych : *Acta agraria et silvestria* (*Seria lesna; seria rolnicza; seria zootechniczna*).

— Polskie Towarzystwo geologiczne (Société géologique de Pologne) : *Rocznik Polskiego towarzystwa geologicznego* (*Annales*).

— Universytetu Jagiellonskiego : *Prace chemiczne; Prace fizyczne; Prace matematyczne; Prace zoologiczne.*

LUBLIN. — Université Marie Curie-Sklodowska : *Annales* (Sectio AA : *Physica et Chemia;* Sectio C : *Biologia;* Sectio DD : *Medicina veterinaria;* Sectio E : *Agricultura*).

WARSZAWA. — Centralny Instytut informacji naukowo-technicznej i ekonomicznej (Institut central technique, scientifique et économique) : *Obzor pol'skoj tekhničeskoj literatury* (*Polish technical abstracts*).

— Centralne laboratorium ochrony radiologicznej : *Symposium über die technischen Fragen des Strahlenschutzes.*

— Instytut Badan Jadrowych : *Chemical Publications; Report.*

— Institute of nuclear research. Central laboratory for radiological protection : *Report.*

— Panstwowy Instytut Hydrologiczno-Meteorologiczny. Seria Roczniki : *Bulletin; Nauka Polskou; Résultats des observations météorologiques exécutées aux stations forestières; Rocznik meteorologiczny (annuaire météorologique).*
— Polish Academy of Sciences : *The Review.*
— Polska Akademia nauk (Académie polonaise des sciences) : *Bulletin de l'Académie polonaise des sciences (Série des sciences biologiques; Série des sciences chimiques; Série des sciences géologiques et géographiques; Série des sciences mathématiques, astronomiques et physiques).*
— Id. Distribution centre for scientific publications *Publishing plan; Quarterly review of scientific publications* (Séries B : *Biological sciences;* C : *Pure and technical sciences*).
— Id. Documentation and Scientific Information Centre : *Scientific Periodicals.*
— Id. Instytut biologii dóswiadeczalnej im. M. Nenckiego : *Acta biologiae experimentalis; Acta protozoologica; Polskie archiwum hydrobiologii.*
— Id. Instytut fiziki i Polskie towarzystwo fizyczne : *Acta physica polonica.*
— Instytut podstawowych problemow techniki : *Polish scientific Abstracts.*
— Komisja Nauk Geologicznych : *Prace geologiczne.*
— Komitet do spraw pokojowego wykorzvstania energii jadrowej : *Nukleonika.*
— Id. Wydzial nauk medycznych. Polskie towarzystwo fiziologiczne (Littera Societatis physiologorum polonorum) : *Acta physiologica polonica.*
— Wydzial Nauk Medycznych : *Rozprawy.*
— Id. Zaklad Paleozoologii : *Acta palaeontologica polonica.*
— Université : Wydzial geologii : *Biuletyn geologiczny.*
— Id. : *Roczniki Uniwersytetu Wars awskiego.*
— *Perspectives polonaises.*

WROCLAW. — Polska Akademia nauk (Académie polonaise des sciences). Instytut matematyczny : *Colloquium mathematicum; Studia mathematica; Zastosowania matematyki.*
— Polskie towarzystwo zoologiczne : *Przeglad Zoologiczny; Zoologica poloniæ (Archivum societatis zoologorum poloniæ).*
— Polski zwiazek entomologiczny (Société polonaise des entomologistes) : (*Bulletin entomologique de Pologne); Klucze do oznaczania owadow Polski; Polskie pismo entomologiczne* (Série B : *Entomologia stosowana*).

Portugal.

COIMBRA. — Universidade. Observatorio astronomico : *Efemerides astronómicas.*

LISBOA. — Centro Nacional de Estudos Vitivinicolas : *De Vinea et Vino Portugaliæ Documenta.*
— Serviços geológicos de Portugal : *Comunicacões; Memoria.*
— *Gazeta de matematica.*
— *Portugaliæ mathematica.*

PORTO. — Faculdade de ciencias : *Anals.*

Roumanie.

BUCURESTI. — Academia Republicii populare romîne : *Comunicările; Fauna Republicii populare romîne; Flora Republicii populare romîne; Revue de chimie; Revue de géologie et de géographie; Revue d'électrotechnique et d'énergétique; Revue de mathématiques pures et appliquées; Revue de physique; Revue des sciences médicales;* **Revue roumaine de biochimie**; *Revue roumaine de chimie; Revue roumaine de géologie, géophysique et géographie (Série de géographie)*; **Revue roumaine d'inframicrobiologie; Revue roumaine de physiologie**; *Revue roumaine de physique;* **Studii şi cercetari de antropologie**; *Studii şi cercetari de astronomie; Studii şi cercetăride biologie (seria biologie animală, biologie vegetală;* [*zoologia, botanica*] *Seria botanica); Studii si cercetari de chimie; Studii şi cercetari de energetica şi electrotehnica; Studi si cercetari de fisica; Studii şi cercetari de geologie (Seria Geologie)* [*Publications*].

— Id. Biblioteca : *Studii şi cercetări de bibliologie.*
— Id. Centrul de cercetări antropologie : *Problème de antropologie.*
— Id. Centrul de cercetări geofizice. *Studii si cercetari de geofizica.*
— Id. Centrul de cercetări metalurgice : *Revue roumaine de métallurgie* (voir *Revue roumaine des sciences techniques*); *Studii şi cercetări de metalurgie.*
— Id. Centrul de documentare stiintifica : *Buletin de informare stiintifica* (*matematica, astronomie*).
— Id. Comisia pentru ocrotirea monumentelor naturii : *Ocrotirea naturii.*
— Id. Institutul de biochimie : *Studii şi cercetări de biochimie.*
— Id. Institutul de biologie « Traian Săvulescu » : *Revue de biologie.*
— Id. Institutul de endocrinologie « Prof. C. I. Parhon » : *Studii şi cercetări de endocrinologie.*
— Id. Institutul de energetica : *Studii şi cercetări de energetica.*
— Id. Institul de fizica atomica şi Institutul de fizică : *Studii şi cercetări fisică.*
— Id. Institutul de fiziologie normală şi patologică « Dr. D. Danielopolu » : *Studii şi cercertări de fiziologie.*
— Id. Institutul de geologie si geografie : *Studii si cercetari de geologie.*
— Id. Institutul de inframicrobiologie : *Studii şi cercetări de inframicrobiologie.*
— Id. Institutul de matematica : *Monografii asupra teoriei algebrice a mecanismelor automate; Studii şi cercetări matematice.*
— Id. Institutul de mecanică aplicată « Traian Vuia » : *Revue de mécanique appliquée; Studii şi cercetări de mecanică aplicată.*
— Id. Institutul de medicină internă. **Revue roumaine de médecine interne**; *Studii şi cercetări de medicină internă.*
— Id. Institutul de neurologie « I. P. Pavlow » : *Studii şi cercetări de neurologie.*
— Id. Institutul de psihologie : *Revista de psihologie.*
— Id. Institutul de speologie « Emil Racovita » : [*Publications.*]
— Institutul politehnic : *Buletinul.*
— Muséum d'histoire naturelle « [Igore] Antipa » : *Travaux.*
— Observatoriu din Bucureşti : *Anuarul.*
— Id. Secteur solaire : *Observations solaires.*
— Societatea de ştiinţe matematice şi fizice din R. P. R. : *Bulletin mathématique.*

CLUJ. — Academia Republicii populare romîne. Filiala Cluj : *Studii şi cercetări de agronomie, de biologie.*
— Id. Institutul de cercetări medicale : *Studii şi cercetări de medicină.*
— Université Babes-Bolyai : *Studia Universitatis Babes-Bolyai* (*Biologia; Chemia; Geologia-geografia; Mathematica-Physica*).

JASI. — Institutul politehnic din Jaşi : *Buletinul.*
— Université : *Analele stiintifice ale Universităţii « Al. I. Cuza » din Iaşi* (I. *Matematică, fizică, chimie*).

TIMIŞOARA. — Academia Republicii populare romîne. Baza de cercetări stiintifice : *Studii şi cercetări* (*Biologie şi ştiinţe agricole; ştiinţe chimice; ştiinţe medicale; ştiinţe tehnice*).

Suède.

DJURSHOLM. — Institut Mittag-Leffler : *Acta mathematica.*

GÖTEBORG. — Kungl. Vetenskaps-och Vitterhets-Samhälles : *Handlingar* (*Meddelanden från Göteborgs musei zoologiska avdelning*). (*Meddelanden från oceanografiska Institutionen*).

LUND. — Université : *Lunds Universitets årsskrift.*

STOCKHOLM. — Kungl. Svenska Vetenskapsakademien : *Arkiv för kemi; Arkiv för matematik; Arsbok; Handlingar; Skrifter i naturskyddsärenden.*
— Observatorium : *Annaler* (*Astronomiska iakttagelser och undersökningar a Stockholms Observatorium*).

— Sveriges geologiska Undersökning : *Årsberättelse; Avhandlingar och Uppsatser.*
— *Acta chirurgica Scandinavica.*

Uppsala. — Institut de botanique. Symbolae botanicae Upsalienses : *Arbeten.*
— Société médicale : *Uppsala Läkareförening Förhandlingar (Acta Societatis medicorum Upsaliensis).*
— Université : *Abstracts (Dissertations in Sciences) (Dissertations in medicine); Studia forestilia suecica.*
— Id. Geological Institutions : *Bulletin.*
— Id. Institut de géographie : *Meddelande.*
— Id. Meteorologiska Institutionen : *Meddelande.*
— *Acta mathematica.*
— *Acta physiologica Scandinava.*
— *Acta phytogeographica suecica.*
— *Acta radiologica.*
— *Zoologiska bidrag från Uppsala.*

Suisse.

Bâle. — Société de chimie helvétique : *Helvetica chimica acta.*
— Université. Bibliothèque : *Catalogue des écrits académiques suisses.*

Berne. — Bibliothèque nationale suisse : *Bibliographia scientiæ naturalis helvetica.*
— Société helvétique des sciences naturelles : *Actes; Mémoires.*
— Université. Naturforschende Gesellschaft : *[Publications].*

Genève. — Observatoire : *Publications* (Série A).
— Société de physique et d'histoire naturelle : *Archives des sciences.*
— *Enseignement mathématique (L').* Voir **Publications des Institutions internationales.**
— *Journal de chimie physique.* Voir Paris : Société de chimie physique.

Lausanne. — Société vaudoise des sciences naturelles : *Bulletin. Mémoires.*

Zurich. — Eidgenössiche Sternwarte. International Astronomical Union : Voir **Publications des Institutions internationales.**
— Schweizerische meteorologische Zentralanstalt : *Annalen; [Separata].*

Tchècoslovaquie.

Bratislava. — Institute of chemical technology : *Sbornik Troudov.*
— Slovenska Akademie vied (Academia scientiarum et artum slovaca) : *Biologia; Bratislavské lekárske listy; Chemické zvesti; Elektrotechniký časopis; Geografický časopis; Geologický sbornik; Matematicko-fysikálny časopis; Neoplasma; Pol'nohospodarstvo; Strojnicky časopis; Svet vedy; Vodohospodarsky časopis; [Publications.]*
— Université Komensky. Faculté des sciences naturelles : *Acta facultatis rerum naturalium universitatis Comenianæ (Anthropologia; Botanica; Chimia; Mathematica; Zoologia).*

Brno. — Ceskoslovenska Akademie ved. (Académie tchécoslovaque des sciences) : *Prace Brnenské zakladny Československé Akademie věd (Acta academiæ scientarum čechoslovenicæ basis Brunensis).*
— Université d'agriculture et sylviculture : *Sbornik vysoké školy zemědělské v Brně (Acta Universitatis agriculturæ)* (Rada A : *Spisy fytotechnické, zootechnické a ekonomické;* Rada B : *Spisy veterinarni;* Rada C : *Spisy fakulty lesnické).*
— Université J. E. Purkyne. Faculté de médecine : *Scripta medica facultatum medicinæ Universitatum Brunensis et Olomucensis (Purkynianæ).*
— Id. Faculté des sciences : *Spisy přirodovědecke faculty (Publications).*

Olomouc. — Université Palacky. Faculté des sciences : *Acta Universitatis Palackianæ Olomucensis, Facultas rerum naturalium (Biologica; Geographica-geologica; Matematika-fysika).*

ONDREJOV. — Ceskoslovenska Akademie vied. Institut d'astronomie : *Bioulleten' astronomitcheskikh Institutov tchekhoslovakii* (*Bulletin of the astronomical Institute of Czechoslovakia*).

PARDUBICE. — Vysoká škola chemicko-technologická : *Sborník vědeckých prací.*

PRAHA. — Ceskoslovenska Akademie věd (Académie tchèque des sciences) : *Collection of czechoslovak chemical communications; Czechoslovak journal of physics; Czechoslovak mathematical journal; Rozpravy* (*Řada matematických a přírodních věd, Řada společenských věd, Řada technických věd*); *Novinky.*

— Id. Astronomický ústav : *Bioulleten astronomitcheskikh institutov Tchekhoslovakii* (*Bulletin of the astronomical institutes of Czechoslovakia*).

— Id. Biologický ústav : *Biologia plantarum.*

— Slovenska Akademie vied : *Strojnicky Casopis.*

PRAHA ET BRATISLAVA. — Ceskoslovenska Akademie věd et Slovenska Akademie vied. Publishing house : *Bulletin.*

— Statni lékarska knihovna (National medical library) : *The annual of czechoslovak medical literature.*

Turquie.

ISTANBUL. — Academic Staff : *Publications.*

— Teknik Universitesi : *Bülteni.*

— Üniversité. Faculté des sciences : (*Revue*) *Istanbul üniversitesi fen fakültesi mecmuasi* Série C : *Astronomie-Physique-Chimie*).

Union des Républiques Soviétiques Socialistes.

ACHKHABAD. — Académie des sciences du Turkmenistan : *Isvestija Akademii nauk Tourkmenskoï S. S. R.* (*Serija biologitcheskikh nauk; serija fiziko-tekhnitcheskikh, khimitcheskikh i geologitcheskikh nauk; serija obchtchestvennykh nauk*).

— Id. Institut antiseïsmitcheskogo Stroitel'stva : *Troudy.*

— Id. Institut botaniki : *Troudy.*

— Id. Institut geologii : *Troudy.*

— Id. Zoologo-zootekhnitcheskiï Institut : *Troudy.*

ALMA ATA. — Académie des sciences du Kazakstan : *Khabarchysy* (*Vestnik Akademii nauk Kazakhskoï S. S. R.*); *Khabarlary* (*Izvestija Akademii nauk Kazakhskoï S. S. R.*) *Serija geologitcheskaja; Serija biologitches kikh nauk; Serija Fiziko-matematitcheskikh nauk;* [*Publications*].

— Id. Institut botaniki : *Flora sporovykh rasteniï Kazakhstana; Troudy.*

— Id. Institut geologitcheskikh nauk : [*Publications*].

— Id. Institut metallurgii i obogachtchenija : [*Publications*].

— Id. Institut potchvovedelija : *Troudy.*

— Id. Institut zoologii : *Troudy* (*Transactions*).

— Id. Kazakhskiï filial geografitcheskogo Obchtchestva S. S. S. R. : *Voprosy geografii Kazakhstana.*

APATITY. — Académie des Sciences de l'U. R. S. S. Filiale de Kola. Kol'skoe otdelenie Vsesoiouznogo mineralogitcheskogo Obchtchestva : *Materialy po Mineralogii kol'skogo polouostrova.*

BAKOU. — Académie des sciences d'Azerbaïdjan : *Abzerbaïdjanskiï khimitcheskiï journal; Doklady; Izvestija Akademii nauk Azerbaïdjanskoï S. S. R.* (*Serija biologitcheskikh i medicinskikh nauk; Serija fiziko-matematitcheskikh i tekhnitcheskikh nauk; Serjia geologo-geografitcheskikh nauk; Serjia obchtchestvennykh nauk*).

— Id. Institut kimija : *Troudy* (*voprosy korrozzi metallov*).

— Id. Institut potchvovedenija i agrokhimii : [*Publications*].

DOUCHANBE. — Académie des sciences du Tadjikistan : *Doklady Akademii nauk Tadjikskoï S. S. R.; Izvestija Akademii nauk Tadjikskoï S. S. R.; Otdelenie biologitcheskikh nauk; Otdelenie geologo-khimitcheskikh i tekhnitcheskikh nauk.*

— Id. Botanitcheskiï Institut : [*Publications*].

— Id. Institut astrofiziki : *Bioulleten' Instituta astrofiziki; Bioulleten' komissii po kometam i meteoram astronomitcheskogo Soveta AN S. S. S. R.; Troudy.*

— Id. Institut geologii : *Asarkhoi Instituti geologija* (*Troudy Instituti geologija*).

— Id. Pamirskaja biologitcheskaja stantsija botanitcheskogo Instituta : *Troudy.*

EREVAN. — Académie arménienne des sciences : *Doklady; Izvestija* (*Biologitcheskie nauki; Khimitcheskie nauki; Nauki o zemli; Obchtchestvennye nauki; Serija fizikomatematitcheskikh nauk; Geologitcheskie i geografitcheskie nauki; Serija tekhnitcheskikh nauk*).

GORKI. — Ministerstvo vyschego i srednego spetsial'nogo obrazovznija S. S. S. R. : *Izvestija vyschikh outchebnykh zavedenii* (*Radiofizika*).

IRKOUTSK. — Académie des sciences. Section sibérienne. Instituta geografii Sibiri i Dal'nego vostoka : *Doklady.*

— Geografitcheskogo obchtchestva S. S. R. Vostochno-Sibirskogo : *Izvestija.*

KAZAN. — Académie des sciences de l'U. R. S. S. Filiale de Kazan. Institut de biologie : [*Publications*].

— Ministère de l'Enseignement supérieur de l'U. R. S. S. Université Oulianof-Lenine : *Izvestija vyschikh outchebnykh zavedeniï* (*Matematika; I diofizika*); *Voprosy geomorfologii srednego povolj'ja; Voprosy stratigrafii i geologii paleozoja.*

— Id. Id. Astronomitcheskaja Observatorija im. V. P. Engelgardta : *Isvestija* [*Publications*].

KHABAROVSK. — Académie des sciences de Soïouza S. S. R. Section sibérienne. Dal' nevostotchniyï Filial im. V. L. Komarova geografitcheskogo obchtchestva Soïouza : [*Publications*].

KIEV. — Académie des sciences de l'Ukraine : *Dopovidi Akademiï nauk Oukraïns'koï R. S. R.; Oukrainskiï khimitcheskiï journal.*

— Id. Institut biokhimiï : *Oukraïns'kiï biokhimitchniï journal.*

— Id. Institut botaniki : *Oukraïns'kiï botanitchniï journal.*

— Id. Institut elektrosvarki im. E. O. Patona : *Avtomatitcheskaja svarka.*

— Id. Institut elektrotekhniki : *Avtomatika.*

— Id. Institut fiziologiï im. O. O. Bogomol'tsa : *Fiziologitchniï journal.*

— Id. Institut kibernetiki : *Avtomatika.*

— Id. Institut matematiki : *Oukrainskiï matematitcheskiï journal.*

— Id. Institut mekhaniki : *Prikladna mekhanika.*

— Id. Institut mikrobiologii im. akad. D. K. Zabolotnogo : *Microbiologitchniï journal.*

— Id. Sevastopol'skaja biologitcheskaja stantsija : *Troudy.*

— Id. Viddil fiziki : *Oukraïnskiï fizitchniï journal.*

— Id. Viddil fiziko'matematitchnikh nauk : *Oukraïns'kiï fizitchniï journal.*

— Id. Viddil matematiki, mekaniki ta kibernetiki an U. R. S. S. : *Prikladna mekhanika.*

— Id. Viddil pro zemliou ta kosmos : *Geologitchnii journal.*

— Universitet im. T. G. Chthevtchenko : *Sbornik.*

LENINGRAD. — Académie des sciences. Voir MOSCOU.

— Id. Glavnoï astronomitcheskoï observatorii : *Izvestija.*

— Université : *Vestnik Leningradskogo Universiteta* (*fiziki i khimii; geologii i geografii; matematiki, mekhaniki, astronomii*).

MINSK. — Académie des sciences de Bielorussie : *Doklady Akademii navuk B. S. S. R.; Vestsi Akademii navuk B. S. S. R.* (*Seryja bijalagitchnykh navuk; Seryja fizikatekhnitchniykh navuk*).

— Id. Fiziko-tekhnitcheskiï Institut : [*Publications*].

— Id. Institut fisiki i Institut matematiki i vytchislitel'noï tekhniki : [*Publications*].

— Id. Institut fiziologii : [*Publications*].

— Id. Institut matematiki i vytchislitel'noï tekhniki : *Vytchislitel'naja tekhnika.*

— Id. Vsesoiouznogo botanitcheskogo obchtchestva : *Botanika issledovanija.*

— Naoucchnyĭ Sovet an B. S. S. R. po fizike tverdogo tela sektsija « obrazovanie kristallov ». Otdel fiziki tverdogo tela i polouprovodnikov an B. S. S. R. : [*Publications*].

Moscou. — Académie d'agriculture : *Vestnik sel'skolkhozjaĭstvennoĭ nauki.*

— Académie des sciences de l'U. R. S. S. : *Akoustitcheskiĭ Journal; Astronomitcheskiĭ journal; Biofizika; Biokhimija; Citologija; Doklady; Fizika tverdogo tela* (*Solid state physics*); *Fiziologija rasteniĭ; Fiziologitcheskiĭ Journal S. S. S. R.; Geokhimija; Geologija roudnykh mestorojdeniĭ; Geomagnetizm i aeronomija; Izvestija* (*Otdelenie khimitcheskikh nauk, tekhnitcheskikh nauk*) : *Mekhanika i machinostroenie Metallourgija i gernoe delo*); (*Serija biologitcheskaja; fizitcheskaja; geofizitcheskaja; geografitcheskaja; geologitcheskaja; khimitcheskaja; matematitcheskaja*); *Journal analititcheskoĭ khimii; Journal eksperimentalnoĭ i teoretitcheskoĭ fiziki; Journal fizitcheskoĭ khimii; Journal naoutchnoĭ i prikladnoĭ fotografii i kinematografii; Journal neorganitcheskoĭ khimii; Journal obchtcheĭ biologii; Journal obchtcheĭ khimii; Journal prikladnoĭ khimii; Journal prikladnoĭ mekhaniki i tekhnitcheskoĭ fisiki* (*PMTF*); *Journal strukturnoĭ khimii; Journal tekhnitcheskoĭ fiziki; Journal vyscheĭ nervnoĭ deiatel'nosti imeni I. P. Pavlova; Journal vytchislitel'noĭ matematiki i matematitcheskoĭ fiziki; Kinetika i kataliz; Kolloidnyi Journal; Kosmitcheskie issledovanija; Kristallografija; Matematitcheskii Sbornik; Mikrobiologija; Neftekhimija; Optika i spektroskopija; Ouspekhi fizitcheskikh nauk; Ouspekhi khimii; Ouspekhi matematicheskikh nauk; Ouspekhi sovremennoĭ biologii; Paleontologitcheskii Journal; Potchvovedenie; Pribory i tekhnika eksperimenta; Prikladnaja matematika i mekhanika; Priroda; Radiobiologija; Radiokhimija; Radiotekhnika i elektronika; Teorija verojatnosteĭ i ee primenenija; Teplofizika; Vestnik; Voprosy ikhtiologii; Vysokomolekuljarnye soedinenija; Zoologitcheskii Journal.*

— Id. Astronomitcheskiĭ soviet (Conseil astronomique) : *Peremennye zvezdy;* [*Publications*].

— Id. Bureau astronomique : *Astronomitcheskii cirkuljar.*

— Id. Commission océanographique (Okeanografitcheskaja Komissija) : *Okeanologija.*

— Id. Établissement central de recherches sur l'énergie atomique (Gosoudarstvennyi komitet soveta ministrov S. S. S. R. po ispol'zovaniou atomnoĭ energii) : *Atomnaja energija.*

— Id. Filiale de Karélie : [*Publications*] *Troudy.*

— Id. Filiale de Kazan : *Izvestija* (*Serija fiziko-matematitcheskikh i tekhnitcheskikh naouk*).

— Id. Filiale de Kola im S. M. Kirova. Gornometallourgitcheskiĭ Institut : [*Publications*].

— Id. Id. Institut khimii i tekhnologii redkikh elementov i meneral'nogo syr'ja : [*Publications*].

— Id. Gosenergoizdat : *Teploenergetika.*

— Id. Gosoudarstvennyĭ geologitcheskiĭ Komitet S. S. S. R. : *Litologija i poleznye iskopaemye.*

— Id. Institut d'astronomie théorique : *Astronomitcheskii ejegodnik S. S. S. R.; Bioulleten' Instituta teoretitcheskoĭ astronomii; Efemeridy malykh planet; Rezoul'taty nablioudeniĭ Sovetskikh iskousstvennykh spoutnikov zemli.*

— Id. Institut d'automatique et télémécanique : *Avtomatika i telemekhanika.*

— Id. Institut d'ethnographie Mikloukho-Maklaja : *Sovetskaja etnografija.*

— Id. Institut d'informations scientifiques : *Referativnyĭ journal* (*Astronomija i geodezija; astronomija fizika; geografija; geologija; matematika*).

— Id. Institut narodov Azii. Institut Afrika : *Narodii Azii i Afriki.*

— Id. Id. Moskovskii gosoudarstvennyĭ pedagogitcheskiĭ Institut imeni V. I. Lenina : [*Publications*].

— Id. Institut paléontologique et des sciences géologiques : *Trouly paleontologitcheskogo Instituta.*

— Id. Krymskoĭ astrofizitcheskoĭ Observatorii : voir Simiez.

— Id. Otdelenie mekhaniki i profsessov ouprevlenija i Institute mekhaniki : *Ingenernyĭ Journal.*

— Id. Section des sciences techniques (Otdelenie tekhnitcheskikh nauk) : *Izvestija (energetika i transport); Prikladnaja matematika i mekhanikai (PMM).*
— Id. Section sibérienne : [*Publications*].
— Id. Id. Commission de spectroscopie : *Spektroskopija.*
— Id. Id. Institut geokhimii : *Geokhimija roudnykh mestorojdeniï.*
— Id. Id. Institut de géologie et de géophysique : *Troudy Instituta geologii i geofiziki* [*Publications*].
— Id. Id. Institut des mines : *Troudy Instituta gornogo dela.*
— Id. Id. Institut de vulcanologie : *Troudy* [*Publications*].
— Id. Id. Institut zemnoï kory : [*Publications*].
— Id. Id. Limnologitcheskogo Instituta : *Troudy.*
— Id. Id. Filiale de Iakoutsk. Institut biologii : [*Publications*].
— Id. Id. Institut Lesa i Drevesiny : [*Publications*].
— Id. Société panunioniste de botanique : *Botanitcheskiï journal.*
— Id. Société panunioniste d'entomologie : *Entomologitcheskoe obozrenie (Revue d'entomologie de l'U. R. S. S.).*
— Id. Tekhnitcheskaja kibernetika : *Izvestija.*
— Id. Teplofizika Vysokukh Temperatour : *Teplofizika.*
— Id. Vseoiouznyï Institut rastenievodstva : *Troudy po prikladnoï botanike genetike i selektsii.*
— Académie des sciences médicales : *Vestnik Akademii medicinskikh nauk S. S. S. R.*
— Ministerstvo sel'skogo khozajaïstva SSR : *Agrokhimija; Vestnik sel'skokhozjaistennoï nauki.*
— Id. Vsesoiouznyï Institut rastenievodstva : *Troudy (po prikladnoï botanike, genetike i selektsii).*
— Ministerstvo zdravookhranenija S. S. S. R. (Ministère de la Santé publique) : *Khirurgija; Sovestkaia medicina; Sovetskoe zdravookhranenie.*
— Id. Khirourgitcheskoe Obchtchestvo pirogova : *Vestnik khirurgiimeni I. I. Grekova.*
— Moskovskiï gosoudarstvènnyï Universitet imeni M. V. Lomonosova : *Vestnik moskovskogo Universiteta* (Serija IV : *Geologija; Biologija, potchvovedenia); Voprosy antropologii;* [*Publications*].
— Id. Institut astronomique P. K. Sternberg : *Soobchtchenija gosoudarstvennogo astronomitcheskogo instituta imeni P. K. Chternberga; Troudy gosoudarstvennogo astronomitcheskogo instituta imeni P. K. Chternberga.*
— Id. Kavkazskaja ekspeditsija geologitcheskogo Fakoul'teta MGU : *Troudy kavkazskoï Ekspeditsii Vagt i MGU.*
— Moskovskoe matematitcheskoe Obchtchestvo : *Matematitcheskii sbornik.*
— Société des naturalistes de Moscou : *Bioulleten' Moskovskogo Obchtchestva ispytateleï prirody (Otdel biologitcheskiï, geologitcheskiï); Materialy k poznaniiou fauny i flory S.S.S.R. (Contributions à la connaissance de la faune et de la flore de l'U. R. S. S.); (Otdel zoologitcheskiï); Troudy (Otdel biologitcheskiï);* [*Publications*].
— Société panunioniste de géographie : *Izvestija vsesoiouznogo geografitcheskogo Obchtchestva.*
— Société panunioniste de minéralogie : *Zapiski vsesoiouznogo mineralogitcheskogo Obchtchestva.*
— Université : *Sbornik mouzeja zemlevedenija : Sbornik stateï po voprosam gidrogeologii i injenernoï geologii; Voprosy mekhaniki; Voprosy stratigrafii i regional'noï geologii; Zemli.*
— Vysokomolekouljarnye soednienija : *Journal teoretitcheskoï i eksperimental'noï, Kimii i fiziki.*

NOVOSIBIRSK. — Académie des sciences de l'U. R. S. S. Section sibérienne : *Geologija i geofizika; Izvestija Sibirkogo otdelenija Akademii nauk S. S. S. R.; Sibirskii matematitcheskiï journal;* [*Publications*].
— Id. Id. Biologitcheskogo Instituta : *Troudy.*
— Id. Id. Institut avtomatiki i elektrometrii : *Troudy.*
— Id. Id. Institut de biologie et de médecine expérimentale : [*Publications*].

— Id. Id. Institut de géologie et de géophysique : *Troudy.*
— Id. Id. Institut matematiki : *Algebra i logika; Vytchislitel'nye sistemy.*
— Id. Id. Institut merzlotovedenija : [*Publications*].
— Id. Id. Institut neorganitcheskoï khimii : *Troudy ioubileïnoï konferentsii.*
— Id. Id. Kimiko-Metallourgitcheskogo Instituta : *Troudy.*

OUFA. — Bachkirskiï Filial. Otdel Ekonomitcheskikh Issledovaniï : [*Publications*].

OULAN-OUDE. — Académie des sciences de l'U. R. S. S. Section Sibérienne. Bourjatskiï Kompleksnyï naoutchno-issledovatel'skiï Institut : [*Publications Bouriates*].
— Id. Id. Institut de géographie : [*Publications Bouriates*].

PETROZAVODSK. — Académie des sciences de l'U. R. S. S. Filiale de Carélie : [*Publications*].

POULKOVO. — Académie des sciences de l'U. R. S. S. Glavnoï astronomitcheskoi Observatorii v Poulkove : *Izvestija.*

RIGA. — Académie des sciences de Lettonie : *Latvijas PSR zinatnu akademijas Vestis* (*Izvestija*) (*Serija khimitcheskaja*).
— Id. Laboratoire d'astrophysique : *Troudy* (*transactions*); *Zvaigznota Debess.*

SIMIEZ. — Observatoire astrophysique de Crimée : *Izvestija Krymskoï astrofizitcheskoï Observatorii.*

SVERDLOVSK. — Académie des sciences de l'U. R. S. S. Filiale de l'Oural : *Fizika metallov i metallovedenie.*
— Id. Id. Gorno-geologitcheskiï Institut : *Troudy.*
— Id. Id. Instituta elektrokhimii : *Troudy.*
— Id. Id. Institut de géologie : *Troudy.*
— Id. Id. Institut de métallurgie : *Troudy.*
— Id. Id. Institut gornogo dela : *Troudy.*
— Id. Id. Otdel vodnykh resoursov : [*Publications*].

TACHKENT. — Académie des sciences de l'Uzbekistan : *Fan va tourmouch* (*Naouka i jizn'*); *Izvestia* (*serija fiziko-matematitcheskikh naouk; Serija tekhnitcheskikh naouk*); *Ouzbekskiï biologitcheskiï journal; Ouzbekskiï kimitcheskiï journal.*
— Id. Glavnoe ouravlenie geologii i okhrany nedr : *Ouzbekskiï geologitcheskiï Journal.*

TALLINN. — Académie des sciences de l'Estonie : *Toimetised* (*Izvestija*) (*Serija biologitcheskaja; Serija fiziko-matematitcheskikh i tekhnitcheskikh nauk; Serija obchtchestvennykh nauk*); [*Publications*].
— Id. Ehituse ja ehitusmaterjalide Instituut (Institut de la construction) : *Uurimusi ehituse alalt.*
— Id. Ejegodnik Estonskogo geografitcheskogo obtchestva : *Eesti geograafia seltsi aastaraamat.*
— Id. Institut eksperimental'noï i klinitcheskoï mediciny : [*Publications*].
— Eesti NSV Teaduste Akadeemia emakeele selts : [*Publications*].
— Institut de Géologie : *Troudy.*

TARTU. — Académie des sciences de l'Estonie : *Eesti loodus* (*Priroda Estonii*).
— Id. Astronoomia Observatooriumi : *Publikatsionnid.*
— Id. Institut physique et astronomique : *Füüsika ja astronoomia Instituudi uurimused; Troudy Instituta fiziki i astronomii* (*Issledovanija po fizike atmosfery; Issledovanija po liouminestsentsii; Issledovanija po teoretitcheskoï fizike*).
— Id. Loodusuurijate selts : *Loodus ja matemaatika* (*tappisteaduste sektsiooni toimetised*).
— Id. Zoologia ja botaanika Instituut : *Eesti NSV floora.*

TBILISI (TIFLIS). — Académie des sciences de Géorgie : *Soobchtchenija Akademii nauk Grouzinskoï S. S. R.* (*Bulletin*) (éditions en langues russe et géorgienne).
— Id. Institut de botanique : *Troudy Tbilisskogo botanitcheskogo Instituta.*
— Id. Instituta geofiziki : *Troudy.*
— Id. Institut prikladnoï khimii i elektrokhimii.
— Id. Tbilisskogo matematitcheskogo Universiteta : *Troudy.*
— Id. Vytchislitel'nyïtsentr (Centre de calcul) : *Troudy vytchislitel'nogo tsentra.*

TCHITA. — Zabaïkal'skogo otdela. Geografitcheskogo Obtchestva SSR : *Zapiski.*

VILNO. — Académie des sciences de Lithuanie : *Lietuvos matematikos rinkinys* (*Litovskii matematitcheskii sbornik*); *Lietuvos fizikos Rinkinys; Lietuvos TSR mokslu akademijos darbei knyguie* (*Troudy*) (Serija A, B, C); *Lietuvos TSR mokslu akademijos Darbuotoju Knyguie straipsniu bibliografija* 1961; *Litovskii fizitcheskii Sbornik.*

— Id. Institut de botanique : [*Publications*].

— Id. Institut de géologie et géographie : *Moksliniai pranešimai* (*Wissenschaftliche Berichte*).

— Université. Observatoire astronomique : *Astronomijos Observatorijos biuletenis.*

VLADIVOSTOK. — Académie des sciences de l'U. R. S. S. Dal'nevostotchnyï filial imeni V. L. Komarova (Filiale d'Extrême-Orient) : *Komarovskie tchtenija; Soobchtchenija.*

— Section Sibérienne. Komissija po okhrane prirody : [*Publications*].

VORONEJ. — Ministerstvo vyschego i srednego spetsial'nogo obrazovanija RSFSR : *Troudy.*

— Université : *Naoutchnye zapiski.*

Yougoslavie.

BEOGRAD. — Boris Kidrich Institute of nuclear sciences : *Bulletin.*

— Srpska Akademija nauka i umetnosti (Académie serbe des sciences) : *Bulletin* (*classe des sciences mathématiques et naturelles*); *Glasnik; Godichniak; Monographies.*

— Id. Machinski Institut : [*Publications*].

— Id. Matematitchki Institut : *Publications de l'Institut mathématique; Vesnik.*

— Observatoire astronomique : [*Publications*]; *Bulletin.*

— Université. Faculté d'électrotechnique : *Posebna izdania; Publikacije elektrotehničkog Fakulteta* (*Serija matematika i fizika*).

LJUBLJANA. — Slovenska Akademija znanosti in umetnosti (Academia scientiarum et artium Slovenica) : Razred za prioudoslovne in medicinske vede.

— Id. Id. Institut za geografijo : *Dela* (*Opera*); *Geografski zbornik* (*Acta geographica*).

— Id. Id. (Classis IV : Historia naturalis et medicina) : *Razprave* (*Dissertations*).

ZAGREB. — Conseil des Académies de la RSF de Yougoslavie : *Bulletin scientifique.*

— Drustvo matematičara i fizičara N. R. Hrvatske (Societas mathematicorum et physcorum Croatiæ) : *Glasnik matematičko- fizički i astronomski* (*Periodicum mathematico-physicum et astronomicum*).

— Hrvatsko kemijsko društvo (Croatian chemical Society) : *Croatica chemica acta* (*Arhiv za kemiju*).

— Institut za geološka istrazivanja u Zagrebie i Krvatškog geoloskog drustva (Institut pour les recherches géologiques de la République populaire de Croatie et Société géologique Croate) : *Geološki vjesnik* (*Bulletin géologique*).

ASIE.

Ceylan.

PERADENIYA. — University of Ceylon : *Ceylon journal of science* (*Biological sciences*).

Chine.

HONG-KONG. — *Conference on Asian-Pacific science information centers; Summary Report.*

PEKING. — Academia sinica : *Scientia sinica.*

— Chinese chemical society : *Journal.*

— *Acta anatomica.*

— *Acta astronomica sinica.*

— *Acta biochimica et biophysica sinica.*

— *Acta biologiæ experimentalis sinica.*
— *Acta botanica sinica.*
— *Acta chimica sinica.*
— *Acta entomologica sinica.*
— *Acta geodetica et cartographica sinica.*
— *Acta geographica sinica.*
— *Acta geologica sinica.*
— *Acta geophysica sinica.*
— *Acta mathematica sinica.*
— *Acta mechanica sinica.*
— *Acta meteorologica sinica.*
— *Acta microbiologica sinica.*
— *Acta palaeontologica sinica.*
— *Acta pedologica sinica.*
— *Acta physica sinica.*
— *Acta physiologica sinica.*
— *Acta zoologica sinica.*
— *Chinese journal of mechanical engineering.*
— *Chinese medical journal.*
— *Diqiu wuli xuebao.*
— *Huaxue Tongbao.*
— *Kexue Tong Bao.*
— *Scientia silvæ.*
— *Shuili Xuebao.*
— *Tumu gongcheng xuebao.*
— *Vertebrata palasiatica.*
— *Zhongguo Nongye Kexue.*
SHANGAÏ. — Academia sinica : *Vertebrata palasiatica.*
— *Scientia silvæ.*
— *Zhong-Guo Zao-Chuan.*
TAIPEI (FORMOSE). — Chinese chemical Society : *Chemistry; Journal.*

Inde.

AGRA. — Academy of zoology : *The Annals of zoology.*
— University : *Journal of research (Science).*

ALLAHABAD. — Hindi science academy : *Vijnana parishad anusandhan patrika.*
— Mathematical society : *Indian journal of mathematics.*

BANGALORE. — Indian academy of sciences : *Proceedings (Section A, B).*

CALCUTTA. — Indian Institute for biochemistry and experimental medicine : *Annals of biochemistry and experimental medicine.*
— Id. Indian Museum : *Memoirs. Records.*

CHANDIGARH. — Panjab University : *Research bulletin (Science).*

NEW-DELHI. — Indian national scientific documentation : *Indian scientific periodicals* 1964.
— National Institute of sciences of India : *Proceedings (A : physical sciences; B : biological sciences); Year book [Publications].*
— The indian council for cultural relations : *Thaqafatu'l-Hind (Indian culture).*

Iran.

TEHERAN. — General Survey : *[Publications].*

Israël.

JERUSALEM. — The Jewish National and University Library : *The Israel Annals of psychiatry and related disciplines.*

— Medical Association : *Medical Journal.*

— National Council for research and development : *Israel journal of chemistry; Israel journal of earth-science; Israel journal of mathematics.*

— Research Council of Israel : *Bulletin* (Section A : *Chemistry;* Section B : *Zoologie;* Section C : *Technology;* Section D : *Botany;* Section E : *Experimental medicine;* Section F : *Mathematics and physics* devenu *Israel journal of mathematics;* Section G : *Geo-sciences* devenu *Israel journal of earth-sciences*).

Japon.

FUKUOKA. — Kyushu University. Faculty of engineering : *Memoirs of the faculty of engineering.*

— Id. Faculty of science : *Memoirs of the faculty of science* (Serie A : *Mathematics;* Serie D : *Geology*).

— Id. Research institute for applied mechanics : *Reports.*

HIROSHIMA. — University : *Journal of science* (Series A : *Mathematics,* Series A-II : *Physics and chemistry*).

— Id. Research Institute for theoretical physics : *Scientific reports.*

KANAZAWA. — University. Faculty of science : *Annual Report of the Noto Marine Laboratory.*

KAWASAKI-SHI. — Geological survey of Japan : *Bulletin; Reports.*

KOBÉ. — University. Faculty of engineering : *Memoirs.*

KUMAMOTO. — Id. Faculty of science : *Kumamoto journal of science* (Series A : *Mathematics, physics and chemistry;* Series B, Section 1 : *Geology*).

KYOTO. — Research Institute for fundamental physics and the physical Society of Japan : *Progress of theoretical physics.*

— Technical University. Faculty of industrial arts : *Memoirs (Science and technology).*

— University : *Journal of mathematics of Kyoto University.*

— Id. Abuyama Seismological Observatory. *Bulletin.*

— Id. College of science : *Memoirs* (Serie B : *Biology; Geology and mineralogy*).

— Id. Disaster prevention research Institute : *Bulletin.*

— Id. Faculty of engineering : *Memoirs.*

— Id. Geophysical Institute : **Special contributions.**

— Id. Institute for chemical research : *Bulletin.*

MAEBASHI. — Gunma University. School of medicine : *The Gunma journal of medical sciences.*

NAGOYA. — University. Faculty of engineering : *Memoirs.*

— Id. Faculty of science. Mathematical Institute : *Nagoya mathematical journal.*

— Id. Id. Medical School : *Nagoya medical journal.*

OKAYAMA. — University. Department of mathematics : *Mathematical journal of Okayama University.*

— Id. Faculty of science. Research Laboratory for Surface Science : *Reports.*

— Id. Medical School : *Acta medicinæ Okayama.*

OSAKA. — Kansai University. Faculty of engineering : *Technology reports of the Kansai University.*

— University. Department of mathematics : *Journal of mathematics* (ex *Journal of the Institute of polytechnics*); *Osaka mathematical journal.*

— Id. Faculty of engineering : *Technology reports of the Osaka University.*
— Id. Institute for protein research : *Memoirs.*

SAPPORO. — Hokkaidô University. Faculty of engineering : *Memoirs.*
— Id. Faculty of science : *Journal* (Series I : *Mathematics*).

SENDAI. — Saito Ho-on Kai (The Saito gratitude Foundation) : *Research Bulletin.*
— The Mount Hakkôda botanical laboratory : *Ecological revew.*
— Tôhoku University. Faculty of science : *Science reports of the Tôhoku University* (1rst Series : *Physics, Chemistry, Astronomy;* 4th Series : *Biology;* 6th Series : *Tôhoku mathematical journal*).
— Id. Ecological Society of Japan : *Japanese journal of ecology.*
— Id. Faculty of engineering : *The technology reports of the Tôhoku University.*
— Id. Institute of high speed mechanics : *Reports.*
— Id. Research Institutes : *Science reports* [Series A : *Physics, chemistry and metallurgy;* Series B : *The reports of the research Institute of electrical communication; Reports of the Institute of high speed mechanics*].

TOKYO. — Asian folklore society : *Asian folklore studies.*
— Association of the research institutes for tuberculosis of national Universities in Japan : *The Japanese journal of tuberculosis.*
— Astronomical Observatory : *Reprints.*
— Bureau of statistics : *Monthly statistics of Japan.*
— Hitotsubashi University : *Journal of social studies.*
— Institute of electrical communication engineers of Japan (Denki Tsushin Gakkai) : *The Journal.*
— Institute of electrical engineers of Japan (Denki Gakkai) : *Electrotechnical journal of Japan (E. T. J.); The Journal.*
— Japan Academy : *Proceedings.*
— Japan gastroenterology Society : *Japanese Journal.*
— Japan Society of mechanical engineers : *Bulletin of J. S. M. E.*
— Jikei University. School of medicine : *Jikeikai medical journal.*
— Kyôku University (Tokyo University of education) (Tokyo Kyôku Gaigaku) : Institute for optical research : *Science of light.*
— Mathematical Society of Japan : *Journal.*
— Medical science and biology : *Japanese journal.*
— National council of Japan : *Japanese journal of geophysics.*
— National Institute of animal health (Norinsho Kachikueisei Shikenjo) : *Quarterly.*
— National Institute of health of Japan : *Japanese journal of medical science and biology.*
— National Institute of hygienic sciences : *Bulletin.*
— National science Museum : *Bulletin.*
— Nippon electric company : *N. E. C. News; N. E. C. Review.*
— Nippon telegraph and telephone public corporation. Electrical communication laboratory : *Review.*
— St Paul's University (Rikkyô Daigaku) : *Commentarii mathematici Universitatis Sancti Pauli (Rikkyô Daigaku Sûgaku Zassi).*
— Science council of Japan : *Japanese journal of mathematics; Japanese journal of zoology.*
— Tokyo Shibaura electric Co : *Toshiba Review.*
— Union of Japanese scientists and engineers (Nippon Kagaku Gijutsu Remmei) : *Reports of statistical application research.*
— University of Tokyo. College of general education (Kyoyo-gakubu) : *Scientific papers.*
— Id. Earthquake research Institute : *Contents of the publications.* (1959-1963).
— Id. Faculty of engineering : *Journal.*
— Id. Faculty of science : *Journal* (Sections I : *Mathematics, astronomy, physics, chemistry;* II : *Geology, mineralogy, geography, geophysics;* IV : *Zoologie*).
— Id. Institut des sciences industrielles : *Report.*

— Id. Institute for infectious diseases : *The Japanese journal of experimental medicine.*
— Id. Institute for solid state physics : *Technical Report.*
— Waseda University : *Bulletin of science and engineering research laboratory.*
— Id. Castings research laboratory : *Report.*

TSU CITY. — Prefectural University of Mie. Faculty of fisheries : *Journal; Report.*
— Id. School of medicine : *Mie medical journal.*

URAWA. — Saitama University : *The science reports* (Series A : *Mathematics, physics and chemistry*).

YOKOHAMA. — Municipal University. Faculty of arts and science. Department of mathematics : *The Yokohama mathematical journal.*
— Yokohama University. School of medicine : *Yokohama medical bulletin.*

Liban.

KSARA. — Observatoire : *Annales climatologiques; Annales séismologiques.*

Pakistan.

KARACHI. — Pan Indian ocean science congress : *Section A* (*physical sciences*).

Thaïland.

BANGKOK. — Department of science. Pacific science Association. The ninth Pacific science Congress : *Proceedings.*
— National Research Council : *Journal.*

AFRIQUE.

Algérie.

ALGER. — Observatoire : [*Publications*].
— Université. Observatoire Astronomique : **Annales.**

Angola.

LUANDA. — Actividade economica de Angola : *Revista de Estudos Economicos.*

République Arabe Unie.

ALEXANDRIE. — *L'Universitaire. Science et technique.*
CAIRO. — Zoological Society of Egypt : *Bulletin; Proceedings.*

Cameroun.

YAOUNDÉ. — Ministère des transports, des mines, des postes et télécommunications. Direction des mines et de la géologie : *Activités minières; Rapport annuel.*

Congo-Brazzaville.

BRAZZAVILLE. — Institut de recherches scientifiques : *Bulletin.*

Congo-Léopoldville.

LÉOPOLDVILLE. — Ministère des Terres, Mines et Énergie. Direction du Service géologique : *Bulletin; Carte géologique.*

Est Africain.

(Kenya, Sechelles, Tanganyika, Zanzibar et Pemba Uganda).

NAIROBI. — East african meteorological department : *The weather of East Africa.*

Madagascar.

TANANARIVE. — Service géologique : *Annales géologiques de Madagascar.*

Maroc.

CASABLANCA. — Institut des pêches maritimes du Maroc : *Maroc médical.*
RABAT. — Direction des mines et de la géologie : *Notes et mémoires du Service géologique.*
— Ministère des Travaux Publics : [*Publications*].
— Société des sciences naturelles et physiques du Maroc : *Bulletin; Travaux de l'Institut scientifique chérifien* (*Série botanique*).

Ile Maurice.

PORT-LOUIS. — Mauritius Institute : *Annual report; Bulletin.*
— Royal Alfred Observatory : *Results of magnetical and meteorological observations.*
— Royal Society of arts and sciences of Mauritius : [*Proceedings*].

Rhodésie.

SALISBURY. — *The central african journal of medicine.*

Sénégal.

DAKAR. — Institut français d'Afrique Noire : *Bulletin* (Série A : *Catalogues et Documents; Sciences naturelles.* Série B : *Cartes; Sciences humaines*); *Initiations et études africaines; Mémoires.*

Republic of South Africa.

BLOEMFONTEIN. — Nasionale Museum : *Jaarverslag van die nasionale Museum.*
JOHANNESBURG. — Anglo-american corporation of South Africa limited : *Optima.*
PRETORIA. — National Parks of the Republic of South Africa : *Kœdœ* (*Journal of scientific research*).

Tanganyika.

DODOMA. — Geological Survey Department : *Annual report;* [*Maps*].

Tunisie.

ARIANA. — Institut national de la recherche agronomique de Tunisie (Service botanique et agronomique de Tunisie) : *Annales; Documents techniques.*
TUNIS. — Institut Pasteur : *Archives.*

AMÉRIQUE.

Argentine.

BUENOS-AIRES. — Academia argentina de geografia : *Anales.*
— Academia nacional de medicina : *Boletin.*
— Agua y energia electrica : *Annario hidrologico* 1953-1958.
— Comision nacional de energia atomica : *Informe.*
— Museo argentino de ciencias naturales « Bernardino Rivadavia » : *Extra.*
— Id. Instituto nacional de investigacion de las ciencias naturales : *Revista; (Ciencias Botanicas; Ecologia; Ciencias geologicas; Hidrobiologia; Ciencias zoologicas).*
— Sociedad cientifica argentina : *Anales.*
— Universidad. Facultad de Ciencias exactas y naturales : *Contributione scientificas (serie zoologia).*
— Id. Id. Departamento de matematica : *Cursos y seminarios de matematica.*
LA PLATA. — Asociacion argentina de astronomia : *Boletin.*
— Comision de investigacion cientifica : *Anales; Memoria.*
SAN JUAN. — *Patologia electrolitica.*

Brésil.

BELO HORIZONTE. — Universidade rural. Escola superior de veterinaria : *Arquivos.*
CURITIBA. — Associaçao dos geografos brasileiros Secção regional do Paraná : *Boletim Paranaense de geografia.*
— Sociedade Paranaense de matematica : *Boletim.*
— Universidade do Parana : *Boletim (Geografia fisica, Geologia).*
PORTO ALEGRE. — Museu Rio-Grandense de ciencias naturais : *Iheringia.*
RIO-DE-JANEIRO. — Academia brasileira de ciencias : *Anais.*
— National Research Institute of Amazonia : [*Publications*].
SÃO PAULO. — Fundação Andrea e Virginia Matarazzo : *Folia clinica et biologica.*
— Secretaria da agricultura. Departamento de zoologia : *Papéis avulsos.*
— Universidade. Faculdade de higiene e saud publica da Universidade de São Paulo : *Arquivos.*
— Universidade. Faculdade de medicina. Instituto de medicina tropical de São Paulo: *Revista.*
— Id. Instituto astronômico e geofisico : *Anuario do Observatorio de S. Paulo.*

Canada.

CALGARY. — Université de l'Alberta. National Research council of Canada. Associate Committee on geodesy and geophysics. Subcommittee on hydrology : *Proceedings hydrology symposium.*
MONTRÉAL. — Ministère du tourisme de la chasse et de la pêche : [*Publications*].
OTTAWA. — Department of mines and technical surveys : *Contributions.*
— Dominion Observatory : *Contributions;* [*Publications*].
QUÉBEC. — Ministère des Affaires Culturelles : *Rapport des archives du Québec.*
TORONTO. — Department of mines and technical surveys : *Publications of the Dominion Observatory.*
— Id. Geological survey of Canada : *Bulletin; Geological maps; Map; Memoir; Miscellaneous report; Paper.*
— International Union of geodesy and geophysics : *Report of proceedings.*
— National Museum of Canada : *Anthropology papers; Bulletin (Anthropological series; Contributions to anthropology; Contributions to zoology); Natural history papers.*
— Royal canadian Institute : *Transactions.*

Chili.

SANTIAGO. — Universidad. Facultad de medicina. Instituto de biologia « Juan Noe » : *Biologica.*

VALPARAISO. — Departamento de navegacion e hidrografia de la armada : *Boletin informativo.*

— Sociedad medica : *Revista medica de Valparaiso.*

Colombie.

BOGOTA. — Academia colombiana de ciencias exactas, fisicas y naturales : *Revista.*

BUCARAMANGA. — Universidad industrial de Santander : *Revista.*

CHINCHINA. — Federacion nacional de cafeteros de Colombia : *Anuario meteorologico.*

Cuba.

LA HABANA. — Instituto Nacional de Higiene, Epidemiologia y Microbiologia : *Boletin.*

— Ministerio de industria : *Revista tecnologica;* [*Publications*].

— Ministerio de relaciones exteriores. Departamento de asuntos culturales : *Boletin cultural* (*Bulletin culturel*).

— Ministerio de Salud publica : *Cuadernos de historia de la Salud publica.*

— Museo Historico de las Ciencias Medicas. « Carlos J. Finlay »; *Revista.*

— Sociedad cubana de historia de la medicina : *Revista.*

— Universidad : *Universidad de La Habana; Vida universitaria.*

Équateur.

QUITO. — Instituto de ciencias naturales de la Universidad Central : *Ciencia y naturaleza.*

États-Unis.

ALBANY. — University of the State of New York. N. Y. State Museum and science service : *Annual report; Bulletin; Educational leaflet series.*

— Id. The State Education Department : *Bulletin* (*Stratigraphy and Paleontology*).

ALBUQUERQUE. — Atomic energy commission. Lovelace Foundation for Medical Education and Research. Departments of Aerosol Physics and Radiobiology : *Research and development report.*

ARGONNE (ILLINOIS). — Argonne national laboratory (U. S. Atomic energy commission) : [*Publications*].

— Cancer Research Hospital. (Atomic energy commission) : *Semiannual Report.*

BALTIMORE. — American chemical Society : Voir EASTON.

— The Johns Hopkins University : *American journal of mathematics.*

BERKELEY. — University of California : *Publications in astronomy, in botany, in engineering, in public health, in statistics, in zoology; Occasional papers.*

— Id. Lick Observatory : Voir MOUNT HAMILTON.

— Id. Scripps Institute of Oceanography : *Bulletin.*

BLOOMINGTON. — Indiana University. Gœthe Link Observatory : [*Publications*].

BOSTON. — American Academy of arts and sciences : *Dædalus; Records of the Academy.*

— University. Observatory : *Astronomical contributions of Boston University.*

— *Physics-Electronics titles.*

BROOKHAVEN. — National laboratory (U. S. Atomic energy commission) : *Brookhaven lecture series.*

CAMBRIDGE. — Cambridge communications corporation : *Solid state abstracts.*

— Harvard College. Museum of comparative zoology : *Annual report of the director; Breviora; Bulletin.*

— Id. Observatory : *Harvard reprint.*

CANOGA PARK (CALIFORNIA). — North american aviation (U. S. Atomic energy commission) : *Atomics international.*

CHARLOTTESVILLE. — University of Virginia. Leander Mc Cormick Observatory : *Publications.*

CHICAGO. — Natural history Museum : *Annual report; Fieldiana (Anthropology; Botany; Geology; Zoology).*

— University : *The astrophysical Journal.*

COLUMBUS. — Battelle memorial Institute (U. S. Atomic energy commission) : [*Publications*].

EASTON. — American chemical Society : *Chemical abstracts; Journal; The Journal of organic chemistry* (Cambridge).

— American Society of mechanical engineers : *Applied mechanics reviews* (San Antonio, Texas).

FREEPORT (NEW YORK). — American physical Society : Voir LANCASTER.

GAINESVILLE. — University of Florida. Florida State Museum : *Bulletin (biological sciences).*

GENEVA. — Cornell University. N. Y. State agricultural experimental Station : *Annual report; Bulletin.*

GOLDEN. — Colorado school of mines : *Bulletin.*

LANCASTER. — American mathematical Society : Voir PROVIDENCE.

— American physical Society : *The physical review; Physical review letters* (New York).

LARAMIE. — University of Wyoming : **Contribution to geology.**

LINCOLN. — University of Nebraska. State Museum : *Bulletin.*

LIVERMORE. — University of California. Lawrence radiation laboratory (U. S. Atomic energy commission) : [*Publications*].

LOS ALAMOS (NEW MEXICO). — University of California. Los Alamos scientific laboratory (U. S. Atomic energy commission) : [*Publications*].

MADISON. — Wisconsin Academy of sciences, arts and letters : *Transactions.*

MINNEAPOLIS. — University of Minnesota. The Astronomical Observatory : *Publications.*

MORGANTOWN. — West Virginia University. Southern Appalachian botanical Club : *Castanea.*

MOUNT HAMILTON. — University of California. Lick Observatory : *Contributions*; [*Publications*].

NEW HAVEN. — American astronomical Society : *The astronomical journal.*

— Connecticut Academy of arts and sciences : *Memoirs.*

NEW ORLÉANS. — Tulane University of Louisiana : *Tulane studies in zoology.*

NEW YORK. — Academy of sciences : *Annals; The Sciences; Transactions.*

— American mathematical Society : Voir PROVIDENCE.

— American physical Society : Voir LANCASTER.

— American Society of mechanical engineers : Voir EASTON.

— Boyce Thompson Institute for plant Research : *Contributions.*

— Wenner-Gren Foundation for anthropological research : *Viking Fund publications in anthropology.*

OAK-RIDGE. — U. S. Atomic energy commission : *Nuclear safety; Power reactor technology;* [*Publications*]. — Voir **Publications des Institutions internationales** : Euratom.

— Id. Division of Reactor Development : **Naval Reactors Physics Handbook.**

— Id. Division of technical information : *A. E. C. Technical information bulletin; Informal listing of bibliographies of atomic energy literature; Nuclear science abstract; Power from radioisotopes; Publications unclassified; Reactor kinetics and control; Translation series.*

PHILADELPHIA. — Academy of natural sciences : *Notulæ naturæ; Proceedings.*

— American philosophical Society : *Proceedings.*

PROVIDENCE. — American mathematical Society : *Mathematical reviews; Transactions.*

RALEIGH. — North Carolina State College. Département of Physics : *Research Bulletin.*

— Id. Department of textile Chemistry : *Report.*

ROCHESTER. — University (U. S. Atomic energy commission) : *Atomic energy project.*

SAN FRANCISCO. — California Academy of sciences : *Occasional papers; Proceedings.*

STANDFORD. — University. School of earth sciences : *Geological sciences.*

— Id. Natural history Museum : *Microentomology;* [*Reprint*].

UPTON. — Brookhaven national laboratory : *Progress Report; Report of Symposium* (*held June* 3-5, 1963).

WASHINGTON. — American chemical Society : Voir EASTON.

— Atomic energy congress of the United State : *Hearings before the Joint committee.*

— Departamento de asuntos cientificos. Union Panamericana : *Ciencia interamericana.*

— Department of agriculture. Soil conservation service : *Soil conservation.*

— Id. Statistical reporting service : *Agricultural situation.*

— Department of commerce. National bureau of standards : *Monograph.*

— Id. Weather bureau : *Monthly weather review.*

— Department of the interior *Geophysical Abstracts;* Geological survey : *Bulletin; Professional papers; Water supply papers.*

— National Academy of sciences : *Proceedings.*

— Id. International Geophysical Year : *IGY; Bulletin.*

— Id. National research council : *Nuclear theory reference book for* 1961 *and* 1962; *Organisation and members.*

— National aeronautics and space administration : *Scientific and Technical Aerospace Reports.*

— Smithsonian Institution : *Smithsonian miscellaneous collections;* Nautical Almanac Office : *The american ephemeris and nautical almanac; Astronomical papers prepared for the use of the American ephemeris and nautical almanac.*

— Id. Astrophysical Observatory : *Smithsonian contributions to astrophysics.*

— Id. National Museum : *Annual report; Bulletin* (*Contributions from the Museum of history and technology*)*; Proceedings.*

— U. S. Atomic energy commission : [*Publications*].

— U. S. Naval Observatory : *Circular; Reprint* [*Publications*].

Iles Falkland.

— Falkland Islands dependencies survey : Voir LONDON.

Mexique.

MEXICO. — Academia nacional de ciencias : *Memorias y revista.*

— Asociacion medica de los ferrocarriles nacionales : *Revista medica del hospital Colonia.*

— Comision nacional de energia nuclear : [*Publicacion*].

— Escuela nacional de ciencias biologicas : *Anales.*

— Universidad nacional autonoma. Instituto de geologia : *Boletin; Carta geologica de Mexico; Paleontologia mexicana.*

Pérou.

LIMA. — Academia nacional de ciencias exactas, fisicas y naturales : *Actas*.
— Ministerio de fomento y obras publicas. Direccion de Mineria : *Boletin*.
— Sociedad nacional de mineria y petroleo : *Boletin*.
— Universidad nacional Mayor de San Marcos. Faculdad de ciencias : *Revista de ciencias*.

Uruguay.

MONTEVIDEO. — Facultad de ingenieria y agrimensura. Instituto de matematica y estadistica : [*Publicaciones*].
— Fundacion procardias : *Sistole*.

Venezuela.

CARACAS. — Academia de ciencias fisicas, matematicas y naturales : *Boletin*.
— Asociacion venezolana para el avance de la ciencia : *Acta cientifica venezolana*.
— Instituto nacional de nutricion : *Archivos venezolanos de nutricion*.
— Sociedad latino-americana de anatomia patologica : *Revista latino-americana de anatomia patologica*.
— Universidad central de Venezuela. Facultad de ciencias. Escuela de biologia : *Acta biologica Venezuelica*.
MARACAIBO. — Sociedad medico-quirurgica del Zulia : *Revista*.

OCÉANIE.

Australie.

ADELAÏDE. — Institute of medical and veterinary science : *Annual Report of the Council*.
— University : *The australian journal of experimental biology and medical science*.
BRISBANE. — University of Queensland : *Papers* (*Department of botany; Department of geology; Faculty of veterinary science*) [*Publications*].
MELBOURN. — National Museum of Victoria : *Memoirs*.
— *Melbourne Astrographic Catalogue*, 19000.
SYDNEY. — Royal Society of New South Wales : *Journal and proceedings*.

Hawaï.

HONOLULU. — Pacific science Association : *Information bulletin*.
— Id. Tenth Pacific science congress : *Abstracts of symposium papers;* [*Publications*].

Indonésie.

BANDUNG. — Djawatan geologi : *Bulletin of the volcanological survey;* (*Berita berkala volkanologi*)*;* **Peta geologi Indonesia; Publikasi chusus; Publikasi teknik (Seri geologi ekonomi; Seri paleontologi).**
BOGOR. — Kebun Raya Indonesia. Lembaga pusat penjelidikan alam (Herbarium Bogoriense) : *Reinwardtia*.
— Id. Museum zoologicum Bogoriense : *Treubia*.
DJAKARTA. — Kementerian Perhubungan. Lembaga meteorologidan geofisik (Meteorological and geophysical service) : *Earthquakes in Indonesia* [*Publications*].
— Marine Research in Indonesia : *journal Penelitian Laut di Indonesia*.

Philippines.

QUEZON CITY. — National research council of the Philippines : *Proceedings of the eighth Pacific science Congress of the Pacific science Association* 1953.



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

THÉORIE DES NOMBRES. — *L'extension au champ complexe de la fonction* $\varkappa(x,\alpha)$ *associée aux développements en fraction continue.* Note (*) de M. **Arnaud Denjoy**, Membre de l'Académie.

Les conditions vérifiées par la fonction réelle $\varkappa(x, \alpha)$ associée au développement en fraction continue du nombre réel x, trouvent leur explication dans les propriétés, démontrées ici, des fonctions étendant $\varkappa(x, \alpha)$ au champ complexe.

La présente Note continue la précédente [1], pour déduire la subdivision réelle des $j(S)$ de celle de Π en zones $Z(S)$ où vaut une même liaison $F(z', \alpha)$, $F(z, \alpha)$ si $z' = S(z) = (pz + p')/(qz + q')$.

6. Avec $k = e - h + 1$, soit $O_h = M_h/N_h = (\ldots, \alpha_{k+2}, \alpha_{k+1}, \alpha_k)$, une réduite de $-q'/q$; $\alpha_k = 1$, pour que la réduite O_h n'ait pas déjà été rencontrée. $S(O_h) = R_{k-2} = P_{k-2}/Q_{k-2}$, réduite de p/q, soit $(\ldots, \alpha_{k-4}, \alpha_{k-3}, \alpha_{k-2})$; $S(z)$ change $\Lambda(O_h)$ en $\Lambda(R_{k-2})$, donc z et u décrivant $\Lambda(1/0)$, $S(O_h, z)$ qui définit $\Lambda_0(O_h)$ est $S(R_{k-2}, u)$, $u - z$ étant entier. Rappelons $S(O_h) = G_h/H_h$, avec $G_h = (-1)^k P_{k-2}$, $H_h = (-1)^k Q_{k-2}$ (h et k de parités différentes). Supposons h impair; O_h est la médiante de O_{h-1} et de O_{h-2} celle-ci supérieure; $S(O_h, z) = (G_h z - G_{h-2})/\ldots$ (les points figurent le dénominateur, où H remplace G); $S(O_h, z) = (P_{k-2} z - P_k)/\ldots$ (aux points, Q remplace P); $P_k = P_{k-1} + P_{k-2} = P_{k-2}(1 + \alpha_{k-1}) + P_{k-3}$. Donc $S(O_{h-1}, z) = S(R_{k-2}, u)$ si $u = z - 1 - \alpha_{k-1}$; α_{k-1} est 0 ou 1.

A z décrivant (i, θ) correspond $\sigma(O_h)$ transformé en le côté de $\Lambda_0(R_{k-2})$ correspondant à u décrivant $(i - 1, \theta - 1)$ ou $(i - 2, \theta - 2)$, donc toujours un côté de $L(R_{k-2})$, un côté de Ω.

Le cas des réduites d'ordre impair h de $-q'/q$ est traité. Pour le cas des réduites d'ordre h pair, observons que la transformée $Z'(S)$ de $Z(S)$ par S est une région $Z(S^{-1})$, S^{-1} étant l'inverse de S et que $Z(S)$ est une zone $Z'(S^{-1})$. Il nous suffit de montrer que $\sigma(R_{k-2})$, k étant impair, est changé par S^{-1} en un côté de $\Lambda_0(O_h)$ appartenant à Ω. Or si u décrit (i, θ), $z = u + 1 + \alpha_{k-1}$ décrit : pour $\alpha_{k-1} = 0$: $(1 + i, 1 + \theta)$ donnant le second côté de $g(O_h)$ et, pour $\alpha_{k-1} = 1$: $(2 + i, 2 + \theta)$ le second côté de $L'(O_h)$, qui est un $l(f)$, le premier étant un $\sigma(f)$. Donc le transformé de $\sigma(O_h)$ par S, comme le transformé de $\sigma(R_{k-2})$ par S^{-1}, est dans Ω.

Par contre, si f rationnel est distinct des O_i, $\sigma(f)$ est changé par S en le seuil de $S(f)$.

f étant compris entre O_h et $O_{h-2}(\alpha_k = 1)$, λ et μ étant deux nombres positifs,

$$f = \frac{\lambda M_h + \mu M_{h-2}}{\lambda N_h + \mu N_{h-2}} = \frac{A}{B};$$

$$M_h = M_{h-1} + M_{h-2}; \qquad N_n = N_{h-1} + N_{h-2}, \qquad \text{donc} \quad M_h N_{h-2} - N_h M_{h-2} = (-1)^h.$$

Soient λ_0/μ_0 inférieure, λ_1/μ_1 supérieure, les fractions dont λ/μ est la médiante et A_0, B_0, A_1, B_1 les notations A, B, où les λ, μ sont affectés des indices o et 1; $AB_0 - BA_0 = -(AB_1 - BA_1) = (-1)^h$; A_0/B_0 et A_1/B_1 sont respectivement f_0 et f_1 pour h pair, f_1 et f_0 pour h impair.

D'autre part, $S(f) = (\lambda P_{k-2} + \mu P_k)/(\lambda Q_{k-2} + \mu Q_k) = C/D$. Et

$$P_{k-2} Q_k - P_k Q_{k-2} = (-1)^{k+1} = (-1)^h.$$

On en conclut, la signification des indices étant claire, que C_0/D_0 et C_1/D_1 sont par rapport à leur médiante C/D respectivement du même côté que A_0/B_0 et A_1/B_1 par rapport à A/B. Si, par exemple, h et $k+1$ sont pairs, z décrivant $\Lambda(1/0)$, $\Lambda_0(f)$ est $(Az - A_1)/(Bz - B_1)$ et $\Lambda_0(C/D)$ est $(Cz - C_1)/(Dz - D_1)$; S changeant $\Lambda_0(f)$ en $\Lambda_0[S(f)]$, en particulier $\sigma(f)$ est changé en le seuil de $S(f)$.

Avec $z' = S(z)$, si z appartient à $A(r/s)$ ou à $A(r_1/s_1)$, respectivement $F(z', \alpha) = A F(z, \alpha) + B$ ou $A_1 F(z, \alpha) + B_1$, les A, B, A_1, B_1 étant invariables. Si $r'/s' = S(r/s)$, $\Lambda(r/s)$ est changé en $\Lambda(r'/s')$. Si r/s n'est pas une réduite de $D(-q'/q)$, $\sigma(r/s)$ est changé en $\sigma(r'/s')$. Or $F(z, \alpha)$ est analytique et uniforme sur les seuils. Donc $A = A_1$, $B = B_1$. Si r/s est une réduite de $D(-q'/q)$, $\sigma(r/s)$ est changé en un côté de Ω, coupure de discontinuité pour $F(z, \alpha)$. Donc $A \neq A_1$, $B \neq B_1$. En conséquence, si r/s est une réduite de $D(-q'/q)$, inférieure (paire) ou supérieure (impaire), on a une zone Z(S) où les coefficients A, B sont constants et respectivement limitée ainsi : 1° $(r/s < -q'/q)$: $L + \sigma)$ (r/s), puis $L(r_0/s_0)$ de $\varphi(r/s)$ à r_0/s_0, enfin sur l'axe réel l'intervalle $j(r_0/s_0, r/s)$; 2° $(r/s > -q'/q)$: $(L + \sigma + g)$ (r_1/s_1), puis $(\sigma + L)$ (r/s), enfin sur l'axe réel j $(r/s, r_1/s_1)$.

Il suffit qu'en deux points appartenant à j et distincts $\varkappa(x, \alpha)$ soit une des valeurs limites de $F(z, \alpha)$, z tendant vers x dans $\Pi - \Omega$, pour que $A = A(j)$, $B = B(j)$. Et l'explication de la division de l'axe des x par les intervalles $j(S)$ est ainsi obtenue par le partage de Π en les zones Z(S) ayant chacune leur propre couple de coefficients A, B.

7. De Q_0 on devra déduire un ensemble fermé ω_0 contenant d'une part à son intérieur les infinis de F, d'autre part si F est multiforme les coupures l'uniformisant. ω_0 ne doit pas diviser Q_0. Dans $Q_0 - \omega_0$ on suppose $|F(z, \alpha)|$ borné par un nombre M et tendant vers zéro pour z infini. $|F|$ est borné par $M\alpha^n$ dans le translaté de $Q_0 - \omega_0$ par $z + n$. De $A(1/0)$ ainsi réduit, nous retranchons la partie des x négatifs $(z = x + iy)$; $A_0(1/0)$ désignera la partie restante; $A_0(r/s)$ sera la transformée de $A_0(1/0)$ par $S(r/s, z)$;

$A_0(r/s)$ est limité extérieurement par deux lignes : $\Lambda_0(r/s)$ depuis $S(r/s, i)$, origine de $\sigma(r/s)$, jusqu'à r/s, et la demi-droite non euclidienne joignant r/s à $S(r/s, i)$. Soit $\Pi_0 = \sum_J A_0(r/s) + \sum \sigma(r/s)$; Π_0 est une région (connexe). Nous montrerons que, z variant dans Π_0 et tendant vers x réel, $F(z, \alpha)$ tend vers $\chi(x, \alpha)$.

Ces notations nous seront utiles : a étant un entier réel, $U(a)$ désignera la zone de base $(a, 1/0)$ sur l'axe réel, le reste de la frontière étant $\Lambda(1/0)$ de $x-\infty$ $(z=x+iy)$ à $a+i$, et $L(a)$ dans sa totalité. V sera la région comprise entre $\Lambda(1/0)$ et l'axe réel; $V(a)$ la partie de V limitée par $L(a)$ de a à $a+\theta-1$, et $L(a+1)$ de $+1$ à $a+\theta$.

Si $z' = S(z) = (pz+p')/(qz+q')$, b_0+1 est la plus grande réduite de $-q'/q$; $Z_0(S) = U(b_0+1)$, d'extrémités $S(b_0+1)$ et $S(1/0) = p/q$; d'après $-q' = qb_0+q_1$, $S(b_0+1) = p_0/q_0$; pour x réel $> b_0+1$ et $x' = S(x)$, $\chi(x', \alpha) = A\chi(x, \alpha) + B$, A et B s'obtenant en donnant à x les valeurs $1/0$, b_0+1. On trouve $A = \chi(p/q, \alpha) - \chi(p/q, \alpha)$, $B = \chi(pq/, \alpha)$. Nous devons montrer que les mêmes coefficients donnent la substitution de $F(z, \alpha)$ à $F(z, \alpha)$ quel que soit z dans $U(b_0+1)$ et quel que soit F vérifiant les équations fonctionnelles fondamentales. Celles-ci sont les mêmes pour z complexe ou réel. La première est $F(z+1, \alpha) = \alpha F(z, \alpha)$ indépendamment de z. La seconde, valable pour x réel > 1, concerne $z' = -1/z$. C'est $F(-1/z, \alpha) = (1-\alpha)\alpha^{-2}F(z, \alpha)+1$, valable *a priori* pour $z \in A(1/0)$; $b=0$, $Z_0(S) = U(1)$, $Z'_0(S) = V(-1)$. Notons que $U(-1)$ et $V(-1)$ se rejoignant au point i, en sorte que $F(i, \alpha) = \alpha^2/(\alpha^2+\alpha+1)$.

Soit maintenant $z' = S(z) = z/(z+1)$ substitution parabolique de point double O,

$$b_0 = -1, \qquad Z_0(S) = U(0); \qquad Z'_0(S) = U(0).$$

Pour $z' = S^n(z) = z/(nz+1)$ $(n \geqq 2)$, $(n-1)^e$ itérée de $z/(z+1)$ $Z_0(S^n) = U(0)$; $W(n) = Z'_0(S^n)$ ayant pour base réelle $(0, 1/n)$ est limitée ensuite par $(L+\sigma)(1/n)$ et $L(0)$ de $\rho(1/n)$ à o. Observons que les origines des $\sigma(1/n)$, terminaisons des $L(1/n)$, savoir les points $(i-1)/[n(i-1)+1]$ sont sur le cercle euclidien $c(0)$ de dimamètre $(0, 2i)$. La région $G(0)$ limitée par $c(0)$ de o à $1+i$, par $(1+i, \theta) = \sigma(1)$ et par $L(0)$ de θ à o, contient tous les seuils $\sigma(1/n)$ et elle est disjointe de Ω.

Si $z' = z/(z+1) = 1 - 1/(z+1)$, z étant dans $U(0)$, $z+1$ est dans $U(1)$ Donc $F(-1/(z+1), \alpha) = (1-\alpha)\alpha^{-2} F(z+1, \alpha)+1$. On en tire

$$F[z/(z+1), \alpha] = (1-\alpha)F(z, \alpha)+\alpha \qquad \text{pour} \quad z \in U(0),$$

comme pour x réel > 0. Donc, si $z' = S^n(z) = z/(nz+1)$:

$$F(z', \alpha) - 1 = (1-\alpha)^n[F(z, \alpha) - 1] \qquad \text{si} \quad z \in U(0).$$

Dans $A_0(1/n)$, $|F(z, \alpha) - 1| < (M+1)(1-\alpha)^n$.

Cette relation vaut en particulier dans $w(n) = W(n) - W(n+1)$ $(n \geqq 2)$ La transformation $S(z)$ appliquée à chacun de ces ensembles donne l'ensemble analogue correspondant à $n+1$. Appliquée à $G(o)\,w(n)$, elle montre que $F(z, \alpha)$ tend vers $1 = \chi(o, \alpha)$ quand z tend vers zéro dans $G(o)$. Notons que $w(n) = S^n[U(o) - V(o)]$ $(n \geqq 1)$.

8. m étant *impair*, soit $p/q = (a_0, a_1, \ldots, a_m)$, cette fraction continue étant normale; $p/q = P_m/Q_m$; $p_0/q_0 = P_{m-1}/Q_{m-1}$.

Soit $z' = (pz + p_0)/(qz + q_0) = (a_0, \ldots, a_m, z)$. Supposons $z \in U(o)$. Montrons que les coefficients A, B de la relation $F(z', \alpha) = A\,F(z, \alpha) + B$ sont les mêmes que pour z réel, soit $A = \chi(p_0/q_0, \alpha) - \chi(p/q, \alpha)$ et $B = \chi(p/q, \alpha)$. Introduisons les nombres $u_m, u_{m-1}, \ldots, u_1$ ainsi définis :

$$u_m = (o, a_m, z) = \frac{z}{a_m z + 1}; \quad u_m \in V(o) \subset U(o);$$

$$u_{m-1} = (a_{m-1}, o, u_m) = a_{m+1} + u_m = (a_{m-1}, a_m, z); \quad u_{m-1} \in V(a_{m-1}).$$

D'autre part :

$$F(u_{m,\alpha}) = 1 - (1-\alpha)^{a_m} + (1-\alpha)^{a_m} F(z, \alpha); \qquad F(u_{m-1}, \alpha) = \alpha^{a_{m-1}} F(u_m, \alpha).$$

Généralement, avec $u_{k+1} \in V(a_{k+1})$, si k est impair et $\in V(1)$ si k est pair :

— pour k pair :

$$u_k = (a_k, o, u_{k+1}) = (a_k + u_{k+1}) = (a_k, a_{k+1}, \ldots, a_m, z);$$

— pour k impair :

$$u_k = (o, a_k, u_{k+1}) = \frac{u_{k+1}}{a_k u_{k+1} + 1} = (o, a_k, a_{k+1}, \ldots, a_m, z);$$

— pour terminer :

$$u_1 = (o, a_1\, u_2) = \frac{u_2}{a_1 u_2 + 1}; \qquad z' = (a_0, o, u_1) = a_0 + u_1.$$

$F(u_{m-1}, \alpha)$ est toujours lié à $F(u_k, \alpha)$ par l'une ou l'autre des formules fondamentales, parce que les u_k sont toujours dans $U(o)$, même dans un $V(n)$ pour $n \geqq o$. On trouve $F(z', \alpha) = A\,F(z, \alpha) + B$, avec

$$A = \alpha^{a_0 + a_1 + \ldots + a_{m-1}}(1-\alpha)^{a_1 + \ldots + a_m} \equiv \chi\left(\frac{p_0}{q^0}, \alpha\right) - \chi\left(\frac{p}{q}, \alpha\right);$$

$$B = \alpha^{a_0} - \alpha^{a_0}(1-\alpha)^{a_1} + \ldots + \alpha^{a_0 + \ldots + a_{m-1}}(1-\alpha)^{a_1 + \ldots + a_m} = \chi\left(\frac{p}{q}, \alpha\right).$$

D'après $qz + q_0 = q(z+1) - q_1$, $A_0(p/q)$ décrit par z' s'obtient en faisant décrire à z, $A_0(1/o)$ déplacé de -1; le maximum de $|F(z, \alpha)$ est $M\alpha^{-1}$. Donc,

$$\left|F(z', \alpha) - \chi\left(\frac{p}{q}, \alpha\right)\right| < \left[\chi\left(\frac{p_0}{q_0}, \alpha\right) - \chi\left(\frac{p}{q}, \alpha\right)\right] M\alpha^{-1}.$$

Supposons que z' variant dans H_0 *tende vers x réel.* Si x est irrationnel, les alvéoles $A_0(p/q)$ traversées par z' appartiendront à des fractions p/q tendant, comme p_0/q_0, vers x. Donc $F(z', \alpha) - \chi(x, \alpha)$ tend vers zéro.

Si x est rationnel et vaut r/s, le même raisonnement vaut pour les parties de trajet de z' étrangères à $A(r/z)$. Pour les arcs intérieurs à $A_0(r/s)$, z dans $A_0(1/0)$ devient infini et $F(z, \alpha)$ tend vers zéro. Donc dans tous les cas, $F(z', \alpha)$ *tend vers* $\varkappa(x, \alpha)$.

9. Tout ce que nous avions affirmé ou présumé est démontré. Les conclusions, résumées comme il suit, s'appliquent à toute fonction $F(z, \alpha)$ vérifiant ces trois hypothèses :

1° Dans le demi-plan supérieur Π de z, on prend le quadrilatère $Q_0(\infty, -1+\theta, i, \theta)$ pour générateur du groupe G de Schwartz, constitué par les substitutions modulaires $(pz+p')/(qz+q')$.

De Q_0 on extrait : des coupures si $F(z, \alpha)$ n'est pas uniforme, des ensembles ouverts si F n'est pas borné, l'ensemble des points éliminés, complété par fermeture, soit ω_0, ne devant ni diviser Q_0 ni contenir en sa totalité un côté de Q_0, et de façon que dans $Q'_0 = Q_0 - \omega_0$, $F(z, \alpha)$ soit analytique, uniforme, bornée et tende vers zéro pour $z = \infty$.

Si de Π on retranche les transformées de ω_0 par G, il reste un ensemble Π' ouvert connexe.

2° Quel que soit z, $F(z+1, \alpha) = \alpha F(z, \alpha)$.

3° Si $z \in A(1/0)$, $F(-1/z, \alpha) = (1-\alpha)\alpha^{-2}F(z, \alpha) + 1$.

Conséquences. — 1° De chaque point rationnel réel r/s, on fait partir une coupure $L(r/s)$, appartenant à la frontière $\Lambda(r/s)$ de l'alvéole $A(r/s)$. Il est démontré que le système Ω des $L(r/s)$ ne divise pas Π; $\Pi' - \Omega$ est une région (connexe) ayant dans sa frontière la totalité de l'axe réel. Dans $\Pi' - \Omega$, $F(z, \alpha)$ est analytique, *uniforme* et finie en chaque point, donc holomorphe.

2° On réduit $A(1/0)$ à sa partie $A_0(1/0)$, où $R(z) > 0$; $A_0(r/s)$ est la moitié analogue de $A(r/s)$; Π_0 est $\sum A_0(r/s) +$ les seuils $\sigma(r/s)$. Dans $\Pi'_0 = \Pi_0 . \Pi'$, $F(z, \alpha)$ *tend vers* $\varkappa(x, \alpha)$ quand z tend vers x réel.

3° A toute substitution $z' = S(z) = (pz+p')/(qz+q')$ de G correspond une subdivision de Π en zones $Z(S)$ telles que, z variant dans l'une d'elles, $F(z', \alpha) = AF(z, \alpha) + B$, les coefficients A et B restant invariables dans cette zone et différant dans toutes les autres zones. $Z(S)$ a une base réelle $j(\xi, \eta)$; ξ et η sont deux réduites géométriquement consécutives de développement complet $D(-q'/q)$; la frontière de $Z(S)$ est ensuite formée de coupures de Ω, $L(\xi)$ et $L(\eta)$ y contribuant. L'accès à $Z(S)$ se fait par un des deux *seuils* $\sigma(\xi)$, $\sigma(\eta)$ ou par les deux; S *change chacun d'eux en une coupure de* Ω. Les coefficients A, B sont les mêmes que pour $\varkappa(x', \alpha)$ exprimé en $\varkappa(x, \alpha)$ si x appartient à $j(\xi, \eta)$.

Il reste à obtenir les fonctions $F(z, \alpha)$ dont l'existence n'est même pas encore établie.

10. Le plan des t étant diminué des deux coupures réelles $(-\infty, 0)$ et $(1, +\infty)$, on l'applique sur Q_0, avec ces correspondances : $t = 0$, $z = \infty$; $t = 1$, $z = i$; $t = \infty$ et $I(t) < 0$, $z = -1 + \theta$; $t = \infty$ et $I(t) > 0$, $z = \theta$. Les substitutions fondamentales sont $z' = z + 1$ autour de $t = 0$, $z = \infty$; $z' = -1/z$ autour de $t = 1$, $z = i$; $z' = -1/(z+1)$ autour de $t = \infty$, $z = -1 + \theta$ (sens rétrograde); $t = \lambda(z)$ est une fonction fuchsienne invariante par les substitutions de G; $\lambda(z)$ est liée à la fonction modulaire $\mu(z)$ par $4(\mu^2 - \mu + 1)^3 = 27\lambda\mu^2(\mu - 1)^2$.

La fonction inverse de $\lambda(z)$, soit $z = \nu(t)$ a pour chaque t une infinité de déterminations $(p\nu + p')/(q\nu + q')$; pour chacune d'elles, $y(t) = F(z, \alpha)$ a une infinité de valeurs possibles de la forme $Ay(t) + B$. Mais toutes ces fonctions de t sont liées entre elles par des relations linéaires à coefficients constants. Donc $y''(t)/y'(t)$ est une fonction uniforme de t. Tenant compte de ce que $F(z, \alpha)$ doit être finie pour $-1 + \theta$ ou θ, sauf par quelque valeur exceptionnelle de α, l'expression la plus simple de $y''/y'(t)$ sera $a/t + b/(t-1) - 2/(t - c)$, c étant tel que la singularité $t = c$ soit polaire,

$$y(t) = k\int_0^t t^a(1-t)^b(t-c)^{-2}\,dt = k\int_0^t u(t)\,dt,$$

le résidu du coefficient de la fonction à intégrer étant nul au point c. Donc $c = a/(a + b)$. Or

$$2i\pi a = \log\alpha, \qquad 2i\pi b = \log(1-\alpha) - 2\log\alpha; \qquad c = \left[\frac{\log(1-\alpha)}{\log\alpha} - 1\right]^{-1}.$$

Soit $\eta = \nu(c)$, $\eta \in Q_0$; $\eta_0 = \nu(-1) \in Q_0$. Pour $\alpha < 1/2$, $-1 > c > -\infty$: η est sur $(\eta_0, -1+\theta)$ et sur $(\eta_0 + 1, \theta)$; pour $1/2 < \alpha < (-1 + \sqrt{5})/2$, $\infty > c > 1$: η est sur $(\theta - 1, i)$ et sur (i, θ); pour $(-1 + \sqrt{5})/2 < \alpha < 1$: $0 < c < 1$: η est sur (i, ∞). Le second cas est le seul où les $(p\eta + p')/(q\eta + q')$ soient sur les seuils. Autrement ils sont intérieurs aux alvéoles.

Si $I = \int_0^1 u(t)\,dt$ (l'intégrale étant au besoin remplacée par un lacet), d'après $F(i, \alpha) = \alpha^2/(\alpha^2 + \alpha - 1)$, on trouve $kI = \alpha^2(\alpha^2 + \alpha - 1)^{-1}$.

Désignons par $K(t)$ cette fonction et par $\varkappa(z, \alpha)$ son égale. La fonction la plus générale $y(t) = F(z, \alpha)$ remplissant les conditions posées sera $K(t) + t^a(1-t)^b P(t)$, $P(t)$ étant nul pour $t = a$, $t = b$, et $\int_0^\infty |P(t)|\,dt$ étant fini.

(*) Séance du 9 juin 1965.
(1) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6241.

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie*, *Paris*, 5e.)

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Une généralisation abstraite du théorème topologique de Weierstrass pour la préservation de la quasi-compacité; une notion de dimension de quasi-compacité.* Note (*) de M. **Spiros Zervos**, présentée par M. René Garnier.

La présente Note fait suite à deux Notes précédentes, notées respectivement N. S. 1 et N. S. 2 [(1), (2)]. Elle se divise aux parties I, II et III. Dans I, on généralise pour les structures fonctionnelles (sef et sof) le théorème « de Weiestrass » suivant lequel l'image continue d'un espace quasi compact est quasi compacte. Dans II, on introduit une notion de « dimension de quasi-compacité » dans les sef, donc en particulier pour les espaces topologiques; c'est un cas particulier d'une notion générale de dimension, qui sera donnée dans une prochaine publication. Dans III, on énonce une généralisation de lim inf, utile pour nos considérations de dimension; remarques.

Rectification à N.S. 1. — Remplacer, dans la proposition 1.*a*, « treillis » par « treillis (resp. $\cap$-demi-treillis) ».

Terminologie, notations et abréviations. — Celles de N.S. 1 et N.S. 2. De plus : Soit m un nombre cardinal et soit Δ l'ensemble totalement ordonné des cardinaux $\leqq m$. Si l'on laisse tels quels les cardinaux non limite, si l'on remplace chaque cardinal limite p par la paire p^-, p et si l'on prolonge à l'ensemble ainsi obtenu l'ordre total de $\Delta(p^- < p, \ldots)$, de façon évidente, on obtient le complété de Kurepa de Δ. On désignera ci-dessous par $[o, m]$ ce complété et les lettres r et q désigneront des éléments de $[o, m]$; $]o, q]$ désignera l'ensemble $[o, q] - \{o\} \subseteq [o, m]$; etc. On choisira m aussi grand qu'il faut. $[o, m]$ est manifestement bien ordonné. Bien que l'inégalité $p \leqq q \in [o, m]$ équivaut à $p < q'$ où q est le cardinal tel que $q = q'^-$ ou q précède q' selon que l'espèce de q est — ou o, ce qui permet de se passer du complété de Kurepa, son emploi a l'utilité d'indiquer explicitement si lim, lim, sup, etc. est ou n'est pas atteint.

I. Soit $\Gamma = (A, \Theta, B, s)$ et considérons l'ordre suivant, noté $<$, sur Θ : Quand $T = \varnothing$ (resp. $\neq \varnothing$), pour tous θ^*, $\theta \in \Theta$, on a $\theta^* < \theta$ si et seulement si $(a^*_\iota)_{\iota \in I_{\theta^*}}$ est une sous-famille de $(a_\iota)_{\iota \in I_\theta}$ (resp. et si, de plus, $\tau^* = \tau$).

Abréviation. — H-B-L : de Heine-Borel-Lebesgue.

Définition « H-B-L »; a. — Étant donné $q \neq o$, on dira qu'un élément donné $\beta \in B$ possède la propriété « *H-B-L d'ordre q* » si l'hypothèse $\theta \in \check{\Theta}$ implique qu'il existe au moins un $\theta^* \in \bigcup \check{\Theta}^{(\tau)} (\tau \in]o, q])$ tel que $\theta^* < \theta$.

Supposons $\check{\Theta} \neq \varnothing$. La propriété de $\beta \in B$ de posséder ou non la propriété H-B-L d'ordre q ne dépend pas essentiellement de Γ, mais de sa s.s.e. $(A', \check{\Theta}, \{\beta\}, s)$, où A' est l'ensemble des a_ι qui entrent dans la formation des éléments de $\check{\Theta}$. Dans toute sef $(A'', \Theta'', B'', s'')$ dans laquelle $\beta \in B''$ et $\check{\Theta}'' = \check{\Theta}$ (par exemple, si $\check{\Theta} \subseteq \Theta'' \subseteq \Theta$, $\{\beta\} \subseteq B'' \subseteq B$ et $s'' = s$), β possède cette propriété si et seulement si il la possède dans $(A', \check{\Theta}, \{\beta\}, s)$.

Si $\hat{\Theta} = \varnothing$, β possède la propriété H-B-L de tout ordre.

Définition « H-B-L »; b. — Étant donnée une famille $(q_\lambda)_{\lambda \in \Lambda}$ $(q_\lambda \in]o, m])$ on dira qu'une famille donnée $(\beta_\lambda)_{\lambda \in \Lambda}$ $(\beta_\lambda \in B_\alpha)$ possède la propriété « *H-B-L d'ordre* $(q_\lambda)_{\lambda \in \Lambda}$ » dans la sof $(\Gamma_\lambda)_{\lambda \in \Lambda}$ si, pour chaque $\lambda \in \Lambda$, β_λ possède la propriété H-B-L d'ordre q_α dans Γ_λ.

Remarques analogues à celles pour la définition H-B-L; *a*.

Théorème 2.*a*. — *Soient* Γ *et* Γ' *deux sel telles que* $I = I'$ *et* $T = T'$, β *un élément donné de* B, $f = (f^{(1)}, f^{(2)})$ *un homomorphisme* $\Gamma \to \Gamma'$ *et* $g = (g^{(1)}, g^{(2)})$ *un homomorphisme* $\Gamma' \to \Gamma$, *tels que* $f^{(1)} \circ g^{(1)}$ *soit l'application identique de* A′ *sur lui-même et que* $g^{(2)} \circ f^{(2)}(\beta) = \beta$. *Alors, si* β *possède la propriété* H-B-L *d'ordre* q, $f^{(2)}(\beta)$ *possède la même propriété.*

Démonstration. — 1° Soit $\check{\Theta} = \varnothing$. Alors, comme g est un homomorphisme $\Gamma' \to \Gamma$ tel que $g^{(2)}(f^{(2)}(\beta)) = \beta$, on peut appliquer le théorème 1.a de N.S.2; cela donne $\check{\Theta}' = \varnothing$. 2° Soit $\check{\Theta}' \neq \varnothing$; le lemme 1 de N.S.2 donne alors $\check{\Theta}' \neq \varnothing$. Soit $\theta' \in \check{\Theta}'$. On a, successivement : $s'(\theta') = f^{(2)}(\beta)$; $g^{(2)}(s'(\theta')) = g^{(2)} \circ f^{(2)}(\beta)$; $s(g_*^{(1)}(\theta')) = \beta$, donc $g_*^{(1)}(\theta') \in \check{\Theta}$; or, $g_*^{(1)}(\theta') = (g^{(1)}(a'_\iota))_{\iota \in I_{0'}}$ [resp. $= (\tau'; \ (g^{(1)}(a_\iota))_{\iota \in I_{0'}}$]. Puisque β possède la propriété H-B-L-d'ordre q, il existe une sous-famille $(g^{(1)}(a_\iota))_{\iota \in J}$ $(J \subseteq I_{0'})$ de $(g^{(1)}(a'_\iota))_{\iota \in I_0}$ telle que $(g^{(1)}(a'_\iota))_{\iota \in J}$ [resp. $\theta^* = (\tau'; \ (g^{(1)}(a'_\iota))_{\iota \in J})] \in \bigcup \check{\Theta}^{(\tau)}$ $(\tau \in]o, q])$. Posons $\theta^* = (g^{(1)}(a'_\iota))_{\iota \in J}$ [resp. $= (\tau'; \ (g^{(1)}(a'_\iota))_{\iota \in J})$] et $I_{0^*} = J$; alors, $\theta^* \in \bigcup \check{\Theta}^{(\tau)} (\tau \in]o, q])$ implique $f_*^{(1)}(\theta^*) \in \bigcup f_*^{(1)}(\check{\Theta}^{(\tau)})$; d'autre part, $\bigcup f_*^{(1)}(\check{\Theta}^{(\tau)}) \subseteq \bigcup \check{\Theta}^{(\tau)}$; donc, $f_*^{(1)}(\theta^*) \in \bigcup \check{\Theta}^{(\tau)} (\tau \in]o, q])$; mais,

$$\begin{aligned} f_*^{(1)}(\theta^*) &= (f^{(1)} \circ g^{(1)}(a'_\iota))_{\iota \in I_{\theta^*}} \quad [\text{resp.} = (\tau'; \ (f^{(1)} \circ g^{(1)}(a'_\iota))_{\iota \in I_{\theta^*}})] \\ &= (a'_\iota)_{\iota \in I_{\theta^*}} \quad [\text{resp.} \ (\tau'; \ (a'_\iota)_{\iota \in I_{\theta^*}})]. \end{aligned}$$

Donc, $f_*^{(1)}(\theta^*) < \theta'$.

C.Q.F.D.

Énoncé et démonstration évidentes d'un théorème 2.*b* pour les sof.

Application. — Définissons tout d'abord la « *q-quasi-compacité* » d'un espace topologique E; Étant donné $q = p^-$ (resp. p), où p est un nombre cardinal $> o$, on dira que E est « *q-quasi compact* » si tout recouvrement ouvert de E contient un sous-recouvrement de puissance $< p$ (resp. $\leqq p$). (En particulier : quasi compact $= \aleph_0^-$-quasi compact.

L'utilisation du complété de Kurepa $[o, m]$ permet d'écrire « de puissance $\leqq q$ » dans les deux cas, sans distinguer entre p^- et p.

Soient E et E′ des espaces topologiques, A et A′ les ensembles respectifs de leurs ouverts, $\Gamma = (A, \Theta, A, s)$ et $\Gamma' = (A', \Theta', A', s')$ les sef qui représentent les $\cup$-demi-treillis respectifs [Θ, ensemble des familles quelconques

d'éléments de A, $s((a)) = a$; si $\bar{\bar{I}}_0 \geq 2$, $s((a_\iota)_{\iota \in I_0}) = \bigcup a_\iota$; etc.] Comme on a vu dans N.S.2, une application $\sigma : E \to E'$ est continue si et seulement si $f = (\overset{-1}{\sigma}, \overset{-1}{\sigma})$ est un homomorphisme $\Gamma' \to \Gamma$. Quand $\sigma : E \to E'$ est surjective, $\sigma \circ \overset{-1}{\sigma}(A') = A'$ (conformément aux notations générales utilisées ici, on désigne aussi par σ l'extension aux ensembles des parties de $\sigma : E \to E'$ ainsi que les restrictions, au sens de N.S.1, de cette extension). Le théorème $2.a$ donne alors le théorème : *Étant donnés deux espaces topologiques* E *et* E *et une surjection continue* $\sigma : E \to E'$, *si* E *est q-quasi compact, aussi* E' *est q-quasi compact.*

Le cas particulier $q = \mathbf{N}_0^-$ donne le théorème bien connu « de Weierstrass » : Si E est quasi compact, aussi E' est quasi compact.

II. On définira maintenant une application $B \to [o, m]$, qu'on appellera « *dimension de quasi-compacité* »; la valeur de cette application en $\beta \in B$ sera appelée, s'il n'y a pas de danger de confusion, « *dimension de* β » et elle sera notée « $\dim \beta_\Gamma$ » ou « $\dim_\Theta \beta$ » ou « $\dim \beta$ ».

Définition. — 1° Si $\check{\Theta} = \varnothing$, on posera $\dim \beta = o$. 2° Si $\check{\Theta} \neq \varnothing$, on considère l'ensemble Σ des éléments $\rho \in [o, m]$ tels que, quel que soit $\theta \in \check{\Theta}$, existe $\theta^\star \in \check{\Theta}$ satisfaisant à $\theta^\star < \theta$ et à $\bar{\bar{I}}_{\theta^\star} \leq \rho$. Comme $m \in \Sigma$ (puisque m a été choisi aussi grand qu'on veut), $\Sigma \neq \varnothing$. D'autre part, puisque $[o, m]$ est bien ordonné, Σ contient sa borne inférieure μ, qui est, par conséquent, l'élément minimal de Σ. On posera alors $\dim \beta = \mu$.

Dans le cas où $\check{\Theta} \neq \varnothing$, il reviendrait au même de dire que $\dim \beta$ *est le plus petit élément* $q \in [o, m]$ *pour lequel* β *possède la propriété H-B-L d'ordre* q.

On peut reformuler certains de nos énoncés en termes de « dimension ». L'assertion 1° du théorème $1.a$ de N.S.2 devient : $\dim f^{(2)}(\beta) = o$ *implique que* $\dim \beta = o$. D'autre part, sous les hypothèses générales du théorème $2.a$, l'assertion finale de ce théorème devient : *L'hypothèse* $\dim \beta \leq q$ *implique que* $\dim f^{(2)}(\beta) \leq q$. (Donc : sous ces hypothèses, *les homomorphismes ne haussent pas la dimension.*)

Définition. — On appellera « dimension de β, dans Γ, *par rapport à une partie non vide* $\Theta^\star$ *de* Θ » la dimension de β dans $\Gamma^\star = (A, \Theta^\star, B, s)$.

Suivant une remarque déjà faite, on peut remplacer A par une partie quelconque $A^\star$ de A contenant tous les a_ι utilisés dans $\Theta^\star$, sans que cela affecte $\dim_{\Theta^\star} \beta$. (Par contre, le changement de Θ peut affecter $\dim_\Theta \beta$.) D'où, la possibilité de désigner $\dim_{\Theta^\star} \beta$ par $\dim_{A^\star} \beta$, dans un sens évident. L'assertion III du théorème $1.a$ de N.S.2 devient alors : *Si* $\dim_{A_1^\star} f^{(2)}(\beta) = o$, *aussi* $\dim_{A_2^\star} \beta = o$.

Exemple : Soit A un anneau et considérons $\Gamma = (A, \Theta, A, s)$, où $\Theta = H =$ l'ensemble des suites finies d'éléments de A qui contiennent au

moins deux termes et $s((a_{\iota_1}, \ldots, a_{\iota_n})) = a_{\iota_1} \ldots a_{\iota_n}$. Alors, *dire que* A *ne contient pas des diviseurs de zéro revient à dire que* $\dim_{\Lambda - \{0\}} 0 = 0$.

III. Soient L un ensemble non vide ordonné par $<$, M un ensemble non vide ordonné par $\leqq$ et g une application $L \to M$ [hypothèses (III)]. Les généralisations usuelles ([3]) des notions classiques de limite inférieure et de limite supérieure d'une fonction réelle d'une variable réelle au cas de $g : L \to M$ présupposent que $(L, <)$ est *filtrant* d'un côté. Nous allons énoncer une définition analogue à celle de Mc Shane ([3]), mais qui ne contient pas cette hypothèse.

Définition. — On fait les hypothèses (III). Avec chaque $\gamma \in L$ on considère l'ensemble $\{\gamma^* | \gamma^* \in L$ et $\gamma^* < \gamma\}$; si $\inf g(\gamma^*)$ existe (dans M), on posera $\underline{\mu}_\gamma = \inf g(\gamma^*)$; si, quel que soit $\gamma \in L$, $\underline{\mu}_\gamma$ existe et si $\sup \underline{\mu}_\gamma$ existe (dans M), on appellera $\sup \underline{\mu}_\gamma$ « *limite inférieure de g suivant* $(L, </)$» et on la désignera par « lim inf g ». (Définition duale pour lim sup$g$.)

Proposition. — *Sous les hypothèses* (III), *si* lim inf *existe, il a la propriété : L'ensemble* Σ *des* $\tau \in M$ *tels que, pour tout* $\gamma \in L$ *existe* $\gamma^* \in L$ *tel que* $\gamma^* < \gamma$ *et* $g(\gamma^*) \leqq \tau$, *possède une borne inférieure dans* M, *égale à* lim inf g. (Proposition duale pour lim sup$g$.)

Remarques. — 1. Les hypothèses (III) ne sont pas suffisantes pour qu'on ait lim inf$g \leqq$ lim sup$g$. Pour la démonstration de cette inégalité était utile l'hypothèse que $(L, <)$ est filtrant. 2. Si M est un treillis *complet*, lim inf$g$ et lim sup$g$ existent, de même que dans ([3]). 3. Si $M = [0, m]$ et si l'on pose $g(0) = \overline{\overline{I}}_0$, on obtient $\dim \beta = \lim \inf g$. Cette égalité utile ne serait pas généralement possible sans la considération des $(L, <)$ non nécessairement filtrants. 4. La proposition énoncée ci-dessus (et qui se démontre sans difficulté) généralise une proposition bien connue pour les suites réelles; il n'en est pas de même pour la réciproque « réelle ».

(*) Séance du 14 juin 1965.

([1]) S. P. Zervos, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3809.

([2]) S. P. Zervos, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5979.

([3]) E. J. Mc Shane, *Ann. Math. Studies*, N. 31, Princeton, 1953, p. 15.

(*Université d'Athènes, Mathématiques, Athènes, Grèce.*)

ALGÈBRE HOMOLOGIGUE. — *Quotients de catégories ordonnées.*
Note (*) de Mlle **Solange Legrand**, présentée par M. René Garnier.

Recherche d'une condition nécessaire et suffisante pour qu'une catégorie $\tilde{\Omega}$-structurée (resp. ordonnée, semi-régulière, sous-préinductive, quasi-inductive) admette un quotient par une relation d'équivalence, dans la catégorie d'homomorphismes correspondante : catégorie d'homomorphismes entre catégories $\tilde{\Omega}$-structurées (resp. ordonnées, etc.).

1. Quotients de catégories $\tilde{\Omega}$-structurées. — Soit $\mathcal{H}'$ la catégorie des homomorphismes entre catégories $\tilde{\Omega}$-structurées [(1), (2), (3)].

Soient $(\mathcal{C}^{\cdot}, <)$ une catégorie $\tilde{\Omega}$-structurée, ρ une relation d'équivalence sur la classe sous-jacente $\mathcal{C}$, $\tilde{\rho}$ l'application canonique de $\mathcal{C}$ sur la classe quotient $\mathcal{C}/\rho$.

Définition. — On dit qu'une relation d'équivalence ρ sur $\mathcal{C}$ est tricompatible sur $(\mathcal{C}^{\cdot}, <)$ si :

1° ρ est bicompatible sur $\mathcal{C}^{\cdot}$, c'est-à-dire compatible avec la structure de catégorie de $\mathcal{C}^{\cdot}$;

2° Dans $\mathcal{C}/\rho$ la relation $<$ définie par

$$(\tilde{\rho}(f)\in\mathcal{C}/\rho, \tilde{\rho}(g)\in\mathcal{C}/\rho, \tilde{\rho}(f)<\tilde{\rho}(g)) \iff (\exists f'\in\mathcal{C}, \exists g'\in\mathcal{C}, f' \underset{\rho}{\sim} f, g' \underset{\rho}{\sim} g, f'<g')$$

est une relation d'ordre, appelée relation d'ordre quotient.

Soit ρ une relation d'équivalence tricompatible sur $(\mathcal{C}^{\cdot}, <)$. On peut construire une catégorie $\tilde{\Omega}$-structurée, $J(\mathcal{C}^{\cdot}/\rho, <)$, qui, lorsque $(\mathcal{C}^{\cdot}, <)$ admet un quotient $(\overline{\mathcal{C}}^{\perp}, <)$ par ρ, est équivalente à ce quotient.

Construction de la catégorie $\tilde{\Omega}$-structurée $J(\mathcal{C}^{\cdot}/\rho, <)$. — Soit $\mathcal{H}'^{\rho}_{\mathcal{C}}$ la sous-classe de $\mathcal{H}'$ formée des homomorphismes $\bar{\varphi} = ((\Gamma^{\cdot}, <), \varphi, (\mathcal{C}^{\cdot}, <))$ tels que l'application φ soit compatible avec ρ.

$\mathcal{C}^{\cdot}/\rho$ étant le graphe multiplicatif quotient de $\mathcal{C}^{\cdot}$ par ρ (1), soit $L(\mathcal{C}^{\cdot}/\rho)$ la catégorie libre des chemins de $\mathcal{C}^{\cdot}/\rho$.

Soit $\mathfrak{T}'$ le préordre défini sur $L(\mathcal{C}^{\cdot}/\rho)$ par

$$\forall \tilde{f} = (\tilde{\rho}(f_n), \ldots, \tilde{\rho}(f_1)) \in L(\mathcal{C}^{\cdot}/\rho), \forall \tilde{g} = (\tilde{\rho}(g_p), \ldots, \tilde{\rho}(g_1)) \in L(\mathcal{C}^{\cdot}/\rho),$$
$$\left(\tilde{f} \underset{\mathfrak{T}'}{\leqslant} \tilde{g}\right) \iff (\forall \bar{\varphi} \in \mathcal{H}'^{\rho}_{\mathcal{C}}, \varphi(f_n) \ldots \varphi(f_1(< \varphi(g_p) \ldots \varphi(g_1)$$

dans la catégorie $\tilde{\Omega}$-structurée but de φ).

$\mathfrak{T}'$ est compatible avec la structure de catégorie de $L(\mathcal{C}^{\cdot}/\rho)$, ainsi que la relation d'équivalence ρ' associée à $\mathfrak{T}'$.

$L(\mathcal{C}^{\cdot}/\rho)/\rho'$ est un quotient strict de $L(\mathcal{C}^{\cdot}/\rho)$ (1).

Soit $J(\mathcal{C}^{\cdot}/\rho, <) = (L(\mathcal{C}^{\cdot}/\rho)/\rho', \leqslant)$ cette catégorie quotient de $L(\mathcal{C}^{\cdot}/\rho)$, munie de l'ordre quotient de $\mathfrak{T}'$ par ρ'.

Soit $j(\mathcal{C}^{\cdot}/\rho, <)$ l'application de $\mathcal{C}^{\cdot}/\rho$ dans $J(\mathcal{C}^{\cdot}/\rho, <)$ définie par

$$j(\mathcal{C}^{\cdot}/\rho, <)(\tilde{\rho}(f)) = (\text{classe de } (\tilde{\rho}(f))) \bmod \rho'.$$

On a

$$(J(\mathcal{C}^\cdot/\rho, <), j(\mathcal{C}^\cdot/\rho, <)\tilde{\rho}, (\mathcal{C}^\cdot, <)) \in \mathcal{H}'.$$

PROPOSITION 1.1. — *Soient $(\mathcal{C}^\cdot, <)$ une catégorie $\tilde{\Omega}$-structurée et ρ une relation d'équivalence tricompatible sur $(\mathcal{C}^\cdot, <)$. $J(\mathcal{C}^\cdot/\rho, <)$ est une catégorie $\tilde{\Omega}$-structurée quotient de $(\mathcal{C}^\cdot, <)$ dans $\mathcal{H}'$, si et seulement si l'application $j(\mathcal{C}^\cdot/\rho, <)$ est une surjection.*

$J(\mathcal{C}^\cdot/\rho, <)$ est alors un quotient de $(\mathcal{C}^\cdot, <)$ par la relation d'équivalence associée à l'application $j(\mathcal{C}^\cdot/\rho, <)\tilde{\rho}$.

THÉORÈME 1.1. — *Soient $(\mathcal{C}^\cdot, <)$ une catégorie $\tilde{\Omega}$-structurée et ρ une relation d'équivalence tricompatible sur $(\mathcal{C}^\cdot, <)$. Pour que $(\mathcal{C}^\cdot, <)$ admette un quotient par ρ dans $\mathcal{H}'$, il faut et il suffit que l'application $j(\mathcal{C}^\cdot/\rho, <)$ soit une bijection. Soit $(\bar{\mathcal{C}}^\perp, <)$ un tel quotient, $(\bar{\mathcal{C}}^\perp, <)$ est une catégorie $\tilde{\Omega}$-structurée équivalente à $J(\mathcal{C}^\cdot/\rho, <)$ dans $\mathcal{H}'$.*

La condition « $j(\mathcal{C}^\cdot/\rho, <)$ est une bijection », peut s'exprimer de la façon suivante :

$$(f\in\mathcal{C}, g\in\mathcal{C}, \alpha(f) \underset{\rho}{\sim} \beta(g))$$
$$\Rightarrow \quad (\exists k\in\mathcal{C}, \text{ unique mod } \rho, \text{ tel que : } \forall\, \bar{\varphi}\in\mathcal{H}'^{\rho}_{\mathcal{C}}, \varphi(k) = \varphi(f)\,\varphi(g)).$$

Remarque. — En général, si ρ est une relation d'équivalence tricompatible sur $(\mathcal{C}^\cdot, <)$ le graphe multiplicatif $\mathcal{C}^\cdot/\rho$ muni de l'ordre obtenu par passage au quotient n'est pas F-$\tilde{\Omega}$-structuré. S'il est F-$\tilde{\Omega}$-structuré, désignons-le par $(\mathcal{C}^\cdot/\rho, <)$. $J(\mathcal{C}^\cdot/\rho, <)$ est alors une $\mathcal{H}'$-projection de $(\mathcal{C}^\cdot/\rho, <)$ dans $\mathcal{H}$ ([3]). Si, de plus, $\mathcal{C}^\cdot/\rho$ est une catégorie quotient strict de $\mathcal{C}^\cdot$ par ρ, $(\mathcal{C}^\cdot/\rho, <)$ est une catégorie $\tilde{\Omega}$-structurée quotient de $(\mathcal{C}^\cdot, <)$ par ρ dans $\mathcal{H}'$.

2. QUOTIENTS DE CATÉGORIES ORDONNÉES (RESP. SEMI-RÉGULIÈRES). — Si $(\mathcal{C}^\cdot, <)$ est une catégorie ordonnée (resp. semi-régulière) le théorème précédent reste vrai quand on remplace $\mathcal{H}'$ par $\mathcal{H}'$ (resp. $\mathcal{H}'^{sr}$), catégorie des homomorphismes entre catégories ordonnées (resp. semi-régulières) [([1]), ([2]), ([3])].

$J(\mathcal{C}^\cdot/\rho, <)$ et $j(\mathcal{C}^\cdot/\rho, <)$ désignent alors la catégorie ordonnée (resp. semi-régulière) et l'application, obtenues en remplaçant dans la construction précédente $\mathcal{H}'^{\rho}_{\mathcal{C}}$ par la classe analogue $\mathcal{H}'^{\rho}_{\mathcal{C}}$ (resp. $\mathcal{H}'^{sr\rho}_{\mathcal{C}}$).

3. QUOTIENTS DE CATÉGORIES SOUS-PRÉINDUCTIVES, QUASI-INDUCTIVES. — Soient $\mathcal{H}'^{ps}$ la catégorie des homomorphismes entre catégories sous-préinductives, $(\mathcal{C}^\cdot, <)$ une catégorie sous-préinductive, et ρ une relation d'équivalence tricompatible sur $(\mathcal{C}^\cdot, <)$.

$\mathcal{H}'^{ps\rho}_{\mathcal{C}}$ étant la sous-classe de $\mathcal{H}'^{ps}$ formée des homomorphismes φ de source $(\mathcal{C}^\cdot, <)$ tels que φ soit compatible avec ρ, $\mathfrak{L}'^{ps}$ et ρ'^{ps} le préordre et la relation d'équivalence associés à cette classe, posons :

$$(\Sigma^\cdot, \preccurlyeq) = (L(\mathcal{C}^\cdot/\rho)/\rho'^{ps}, \leqslant) = J^{ps}(\mathcal{C}^\cdot/\rho, <)$$

comme précédemment.

Désignons par $j^{ps}(\mathcal{C}^{\cdot}/\rho, <)$ l'application de $\mathcal{C}^{\cdot}/\rho$ dans Σ :

$$\tilde{\rho}(f) \mapsto (\text{classe de } (\tilde{\rho}(f) \bmod \rho'^{ps}) = \tilde{\rho}'^{ps}(\tilde{\rho}(f)).$$

Soit $(\mathcal{C}^{\cdot}_0, <)$ la classe des unités de $\mathcal{C}^{\cdot}$, munie de l'ordre induit par $(\mathcal{C}, <)$.

Pour que $((\Sigma^{\cdot}, \leqslant), j^{ps}(\mathcal{C}^{\cdot}/\rho, <).\tilde{\rho}, (\mathcal{C}^{\cdot}, <))$ appartienne à $\mathcal{K}'^{ps}$, il suffit que ρ satisfasse aux conditions suivantes :

q_1. La restriction de $\tilde{\rho}$ à $(\mathcal{C}_0, <)$ est une application sous-préinductive de $(\mathcal{C}^{\cdot}_0, <)$ dans la classe ordonnée quotient $(\mathcal{C}/\rho, <)$;

q_2. $(\bar{f} \in \Sigma, \bar{g} \in \Sigma, \bar{h} \in \Sigma, \bar{f} \leqslant \bar{h}, \bar{g} \leqslant \bar{h})$

$\Rightarrow$ (Il existe n et $(f_n, \ldots, f_1)$, $(g_n, \ldots, g_1)$, $(m_n, \ldots, m_1)$ chemins de $\mathcal{C}^{\cdot}$, tels que :

$$\bar{f} = \tilde{\rho}'^{ps}(\tilde{\rho}(f_n), \ldots, \tilde{\rho}(f_1)), \qquad \bar{g} = \tilde{\rho}'^{ps}(\tilde{\rho}(g_n), \ldots, \tilde{\rho}(g_1))$$

et $\forall i = 1, 2, \ldots, n,\ f_i < m_i,\ g_i < m_i$).

La condition (q_2) est analogue à la condition (4) du théorème 2.1 énoncé dans ([3]).

Proposition 3.1. — *Soient $(\mathcal{C}^{\cdot}, <)$ une catégorie sous-préinductive, ρ une relation d'équivalence tricompatible sur $(\mathcal{C}^{\cdot}, <)$ et satisfaisant aux conditions (q_1) et (q_2). Pour que $J^{ps}(\mathcal{C}^{\cdot}/\rho, <)$ soit un quotient de $(\mathcal{C}^{\cdot}, <)$ dans $\mathcal{K}'^{ps}$, il faut et il suffit que l'application $j^{ps}(\mathcal{C}^{\cdot}/\rho, <)$ soit une surjection.*

Théorème 3.1. — *Soient $(\mathcal{C}^{\cdot}, <)$ une catégorie sous-préinductive, ρ une relation d'équivalence tricompatible sur $(\mathcal{C}^{\cdot}, <)$ et satisfaisant aux conditions (q_1) et (q_2). Pour que $(\mathcal{C}^{\cdot}, <)$ admette un quotient $(\overline{\mathcal{C}}^{\perp}, <)$ par ρ, dans $\mathcal{K}'^{ps}$, il faut et il suffit que l'application $j^{ps}(\mathcal{C}^{\cdot}/\rho, <)$ soit une bijection. $(\overline{\mathcal{C}}^{\perp}, <)$ est alors une catégorie sous-préinductive équivalente à $J^{ps}(\mathcal{C}^{\cdot}/\rho, <)$ dans $\mathcal{K}'^{ps}$.*

On a un théorème analogue si $(\mathcal{C}^{\cdot}, <)$ est une catégorie quasi-inductive, avec des conditions (q'_1) et (q'_2), (q'_2) se déduisant de la condition (4') énoncée dans ([3]) comme (q_2) de la condition (4).

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) C. Ehresmann, *Structures Quotient* (*Com. Helv.*, 1964).
(2) C. Ehresmann, *Sous-structures et catégories ordonnées* (*Fund. Math.*, 1964).
(3) S. Legrand, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3255.

(82, *rue Meurein, Lille, Nord.*)

TOPOLOGIE. — *Exemple de limite inductive de compacts non séparée.* Note (*) de M. **Alain Robert**, transmise par M. Jean Dieudonné.

Système inductif d'espaces topologiques (K_i, φ_{ji}), où les K_i sont compacts, (pour $i \leq j$) les φ_{ji} des homéomorphismes dans, et où la limite inductive est un espace topologique non séparé.

Planche de Tychonoff ([1]). — Soit W l'ensemble des ordinaux strictement plus petits que le premier ordinal non dénombrable, muni de la topologie déduite de l'ordre ($W = \mathcal{O}_{\omega_1}$), et W^* l'ensemble des ordinaux plus petits ou égaux au premier ordinal non dénombrable ($W^* = \mathcal{O}'_{\omega_1}$), muni également de la topologie déduite de l'ordre. (W^* est le compactifié d'Alexandroff et de Stone-Čech de W.)

On rappelle que tous les segments $]\leftarrow, t]$ de W sont dénombrables et qu'une suite dénombrable de W n'est jamais cofinale. Si $\mathbf{N}^*$ désigne le compactifié d'Alexandroff $\mathbf{N} \cup \{\omega\}$ des entiers naturels, la planche de Tychonoff T est l'espace topologique :

$$T = W^* \times \mathbf{N}^* - \{(\omega_1, \omega)\},$$

$W \times \{\omega\}$ est appelé bord supérieur de la planche et $\{\omega_1\} \times \mathbf{N}$ bord droit de la planche.

Tout ouvert de la planche contenant le bord droit contient une bande du type $]t, \rightarrow[\times \mathbf{N}$, $(t \in W)$ qui coupe évidemment tout ouvert contenant le bord supérieur (T est localement compact, non normal).

Construction de la limite inductive. — Soit ρ la relation d'équivalence dans T, dont les classes d'équivalence sont : le bord supérieur, le bord droit, les ensembles réduits à un point n'appartenant à aucun des deux bords. On munit T/ρ de la topologie quotient, qui en fait un espace topologique non séparé, puisque deux ouverts contenant les bords respectifs de T (donc saturés pour ρ) se coupent toujours.

a. Ensemble d'indices :

$$I = \{\text{voisinages rectangulaires ouverts de } (\omega_1, \omega) \text{ dans } W^* \times \mathbf{N}^*\}$$

muni de la relation d'ordre :

$$i \leq j \iff W^* \times \mathbf{N}^* - i \subset W^* \times \mathbf{N}^* - j$$

qui en fait un ensemble ordonné filtrant pour $\leq$.

b. Si $i \in I$, on pose $K'_i = W^* \times N^* - i$ qui est un compact de T. Notons ρ_i la relation d'équivalence induite par ρ sur K'_i et K_i l'espace topologique quotient K'_i/ρ_i. Il est clair que K_i est séparé, donc compact comme image de K'_i compact par l'application canonique continue $\pi_i : K'_i \rightarrow K_i$.

c. Famille d'applications. — Si $i \leqq j$, ρ_j induit sur K'_i la relation d'équivalence ρ_i et il existe φ_{ji} unique rendant commutatif le diagramme :

$$\begin{array}{ccc} K'_i & \longrightarrow & K'_j \\ {\scriptstyle \pi_i}\downarrow & & \downarrow{\scriptstyle \pi} \\ K_i & \xrightarrow[\varphi_{ji}]{} & K_j \end{array}$$

φ_{ji} étant continue puisque $\varphi_{ji} \circ \pi_i$ l'est.

φ_{ji} étant manifestement une injection, est un homéomorphisme dans K_j.

d. Passage à la limite. — (K_i, φ_{ji}) est un système inductif d'espaces topologiques compacts.

Il existe une injection canonique continue φ_i unique rendant commutatif le diagramme :

$$\begin{array}{ccc} K'_i & \longrightarrow & T \\ {\scriptstyle \pi_i}\downarrow & & \downarrow{\scriptstyle \pi} \\ K_i & \xrightarrow[\varphi_i]{} & T/\rho \end{array}$$

Les intérieurs des K'_i recouvrant T, la topologie de T est finale par rapport aux injections des K'_i (²) et par transitivité des topologies finales, T/ρ est muni de la topologie finale relativement aux applications $\varphi_i \circ \pi_i$, puis aussi relativement aux φ_i. Puisqu'il est clair que $\bigcup \varphi_i(K_i) = T/\rho$ en tant qu'ensembles, T/ρ (non séparé) s'identifie à la limite inductive des K_i.

Remarque. — Si (K_i, φ_{ji}) est un système inductif (filtrant) d'espaces topologiques compacts, où pour $i \leqq j$, $\varphi_{ji} : K_i \to K_j$ est injective continue (donc un homéomorphisme dans) et si I possède une partie cofinale dénombrable, il est clair qu'une fonction continue (numérique) définie sur l'un des K_i se prolonge en une fonction continue sur $\varinjlim K_i$, cela de proche en proche (tout compact étant normal).

Ce qui précède montre qu'il n'en est pas de même en général, puisque seule une fonction continue sur K_i prenant des valeurs égales sur les images canoniques des bords de K_i est susceptible d'un tel prolongement à T/ρ.

(*) Séance du 21 juin 1965.

(¹) L'idée d'utiliser la planche de Tychonoff à cet effet m'a été transmise par M. J. Dieudonné.

(²) BOURBAKI, *Topologie générale*, 3e édition, chap. I, prop. 7, p. 34.

(Séminaire de Mathématiques, Université de Neuchâtel, Suisse.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Fonctions opérant sur les fonctions définies négatives réelles.* Note (*) de M. **Khelifa Harzallah**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

On se propose de déterminer toutes les fonctions $f: R_+ \to R_+$ telles que si ψ est définie négative réelle sur un groupe abélien localement compact donné G, alors $f \circ \psi$ l'est aussi. On apporte une solution complète lorsque G est infini; on montre, en particulier, que si G est non discret, les fonctions qui conviennent ne sont autres que les fonctions positives dont la dérivée est complètement monotone.

1. *Définitions et notations.* — Soit G un groupe abélien localement compact; on note $\hat{G}$ le groupe dual, et $\mathcal{C}(G)$ l'ensemble des fonctions numériques continues sur G.

La fonction numérique $\psi \in \mathcal{C}(G)$ est dite *définie négative* (Schoenberg, Beurling, etc.) si elle est symétrique et si la forme quadratique

$$\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}[\psi(x_i)+\psi(x_j)-\psi(x_i-x_j)]\,c_i c_j$$

est positive, quel que soit l'ensemble des n points $x_i \in G$ ($n = 1, 2, \ldots$).

Il est bien connu que les fonctions définies négatives réelles bornées sont les fonctions numériques $\psi \geq 0$ admettant une représentation de la forme

(1) $$\psi(x) = \psi(0) + \int_{\hat{G}} [1 - \mathcal{R}\,\chi(x)]\, d\sigma(\chi),$$

où σ est une mesure positive sur $\hat{G}$, de masse totale finie.

D'après Schoenberg ([2]) une fonction continue réelle ψ est définie négative si et seulement si l'on a $\psi(0) \geq 0$ et si $\exp(-t\psi)$ est de type positif pour tout $t > 0$. Il en résulte d'une part que toute fonction définie négative est limite de fonctions du type (1), d'autre part que toute fonction f définie sur R_+ par la formule

(2) $$f(u) = f(0) + ku + \int_0^{\infty} (1 - e^{-tu})\, d\mu(t)$$

$\left(\text{avec } k \in R_+, \text{ et } \mu = \text{mesure positive sur } R_+ \text{ telle que } \int_0^{\infty} t/(1+t)\,[d\mu(t)] < \infty\right)$

opère sur les fonctions définies négatives sur G.

Notre but essentiel est de montrer qu'inversement, si G est non discret, les fonctions numériques sur R_+ admettant une représentation de la forme (2) sont les seules qui opèrent sur l'ensemble des fonctions définies négatives sur G. On appellera $\mathcal{F}$ l'ensemble de ces fonctions (2), et l'on utilisera les notations suivantes :

$N'(G)$ est l'ensemble de toutes les fonctions définies négatives réelles sur G. $N(G)$ est l'ensemble des fonctions définies négatives réelles sur G qui sont bornées [donc admettent une représentation de la forme (1)] et strictement positives sur G.

$F'(G)$ est l'ensemble des fonctions numériques sur R_+ qui opèrent sur $N'(G)$; $F(G)$ est l'ensemble des fonctions numériques f sur R_+^* telles que, pour toute $\psi \in N(G)$, on ait $f \circ \psi \in N'(G)$.

Si f est une fonction numérique sur R_+^* on note $\tau_a f$ la fonction $x \to f(x+a) - f(a)$ $(a > 0)$. Si $f \in F(G)$, alors $\tau_a f \in F(G)$ [car toute fonction de $N'(G)$ est $\geqq 0$], donc f est croissante et par suite $f(0^+)$ existe.

2. *Une hypothèse sur* G. — Dans ce paragraphe on supposera vérifiée l'hypothèse suivante :

$$\text{(A)} \qquad \forall a > 0, \quad \forall f \in F(G), \quad f - \tau_a f \in F(G).$$

Il résultera du théorème 1 que (A) est vérifiée pour tout groupe infini. Pour l'instant on se propose de déterminer $F(G)$ lorsque (A) est vérifiée. Observons d'abord que, si G vérifie (A), $F(G)$ est un cône convexe pointé saillant, formé de fonctions *concaves* (donc continues) et fermé pour la topologie de la convergence uniforme sur tout compact de R_+^*. La concavité est une conséquence du fait que si l'on pose $g = f - \tau_a f$, et si $a > h > 0$, alors on a

$$\Delta_2(f, a, h) = f(a+h) + f(a-h) - 2f(a) = g(a-h) - g(a) \leqq 0.$$

Proposition 1. — *Si* G *vérifie* (A), *le cône* $F(G)$ *possède une base* B *convexe, compacte, métrisable, dont les éléments extrémaux sont les fonctions* f_α $(0 \leqq \alpha \leqq +\infty)$ *définies par*

$$f_0(x) = x; \qquad f_\infty(x) = 1; \qquad f_\alpha(x) = (1+\alpha)\,\frac{1 - e^{-\alpha x}}{\alpha}.$$

La base B *est l'ensemble des éléments* $f \in F(G)$ *tels que* $\int_0^\infty f(t)\, e^{-t}\, dt = 1$.

En effet, grâce à la concavité des éléments de $F(G)$, on peut montrer très simplement que, pour toute $f \in B$, on a

$$f(x) \leqq \frac{x}{1 - e^{-x}}; \qquad f'(x) \leqq \frac{e^x}{x} \qquad (x > 0),$$

où f' est la dérivée à droite de f. La compacité de B se prouve alors en utilisant les théorèmes d'Ascoli et de la convergence dominée.

Si f appartient à une génératrice extrémale de $F(G)$, alors, pour tout $a > 0$, il existe un nombre $\lambda_a (0 \leqq \lambda_a \leqq 1)$ tel que $\tau_a f = \lambda_a f$; il en résulte aisément que f est proportionnelle à l'une des fonctions suivantes x, 1 ou $1 - e^{-\alpha x} (0 < \alpha < \infty)$.

Inversement, pour établir que les fonctions de l'énoncé sont extrémales, il suffit d'observer d'une part que, d'après Krein et Milman, f_0 et f_∞ ne sont pas les seuls éléments extrémaux de B, d'autre part que si g appartient à une génératrice extrémale et b à R_+^*, la fonction $x \to g(bx)$ est extrémale.

L'ensemble des éléments extrémaux de B étant homéomorphe au compact $[0, +\infty] = \overline{R}_+$, il résulte immédiatement du théorème de Krein et Milman qu'on a la

Proposition 2. — *Si* G *vérifie* (A), *alors* $F(G) = \mathcal{F}$.

3. *Groupes vérifiant* (A).

Lemme 1. — *Le groupe* G *vérifie* (A) *s'il existe un entier* $q \geq 2$ *tel que*

$$(B) \qquad F(G) \subset F(G \oplus Z_q)$$

ou Z_q *est le groupe des entiers modulo q.*

Ce lemme est la conséquence du lemme suivant, qui est lui-même une adaptation d'un résultat de C. Herz ([1]) concernant les fonctions de type positif :

Lemme 2. — (*a*) *Soient* ψ_1 *et* $\psi_2 \in \mathcal{C}(G)$ *et soit* $\varphi \in \mathcal{C}(G \oplus Z_q)$ *définie par*

$$\varphi(x, 0) = \psi_1(x), \qquad \varphi(x, y) = \psi_2(x) \quad \text{si } y \neq 0;$$

alors, si $\varphi \in N'(G \oplus Z_q)$, *on a* : $\psi_1 - \psi_2 + \psi_2(0) - \psi_1(0) \in N'(G)$.

(*b*) *Soient* $\varphi \in N(G)$, $a \in R_+^*$ *et* φ *définie sur* $G \oplus Z_q$ *par*

$$\varphi(x, 0) = \psi(x), \qquad \varphi(x, y) = a + \psi(x);$$

alors $\varphi \in N(G \oplus Z)_q$.

L'inclusion (B) est vérifiée en particulier si G est isomorphe à $G \oplus Z_q$. C'est le cas si G est le groupe compact D_q, produit d'une suite dénombrable de copies de Z_q, ou son dual $\hat{D}_q$.

Elle est aussi vérifiée si G est le tore discret T_d : en effet on a $F(T_d) \subset F(\Gamma)$ pour tout groupe discret Γ; cela se démontre en utilisant la remarque suivante : si G_1 est un sous-groupe fermé de G, alors F(G) est contenu dans $F(G_1)$ et dans $F(G/G_1)$.

4. *Groupes infinis quelconques.*

Théorème 1. — *Si le groupe abélien localement compact* G *est infini, on a* $F(G) = \mathcal{F}$.

En effet tout revient à trouver un groupe Γ vérifiant (A) et tel que $F(G) \subset F(\Gamma)$.

Si G est d'ordre borné et non discret, il contient D_q pour un certain entier $q \geq 2$ comme sous-groupe fermé [*voir* par exemple ([3])]; s'il est

discret et d'ordre borné il contient $\hat{D}_q$; dans les deux cas on a donc $F(G) = \mathcal{F}$.

Si G contient des éléments d'ordre aussi grands qu'on veut, alors on montre que $F(G) \subset F(T_d)$ [adaptation d'un résultat de C. Herz, ([1])].

THÉORÈME 2. — *Si* G *est infini et non discret, on a* $F'(G) = \mathcal{F}$.

Si G *est infini et discret toute* $f \in F'(G)$ *se met sous la forme* $f = g + h$, *ou* $g \in \mathcal{F}$ et h *est défini par* $h(0) = 0$, $h(x) = c \geqq 0 \, (x \neq 0)$.

En effet l'étude de $F'(G)$ se ramène à celle de $F(G)$ et du comportement à l'origine des fonctions qui opèrent.

(*) Séance du 21 juin 1965.

([1]) C. HERZ, *Ann. Inst. Fourier*, 13, 1963, p. 161-180.
([2]) I. SCHOENBERG, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 44, 1938, p. 522-536.
([3]) W. RUDIN, *Fourier Analysis on groups*, Intersc. Publ., 1962.

(*Département de Mathématiques, Faculté d'Orsay, Seine-et-Oise.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une équation de convolution.*
Note (*) de M. **Kai Lai Chung**, présentée par M. Paul Lévy.

Dans une Note précédente (1) dont nous conserverons les notations, nous avons étudié l'équation

$$\sigma \star E = 1 \tag{1}$$

où $\sigma = \sigma(t)$ est une fonction donnée, définie dans $[0, \infty)$, localement sommable, non croissante, non identiquement nulle, toujours ≥ 0. E est une mesure inconnue, localement finie. Nous avons montré qu'il existe une mesure E et une seule qui vérifie cette équation presque partout dans $(0, \infty)$ et indiqué trois manières différentes de l'obtenir. Nous allons maintenant indiquer un cas où la solution ainsi obtenue vérifie partout l'équation (1), (2). Il s'agit d'une classe de fonctions $\sigma(t)$ introduite par l'étude de la frontière pour les processus de Markov (cas stationnaire, dénombrable, et paramètre t continu), étude qui, comme on sait, est liée à la théorie du potentiel. Nous ne ferons qu'indiquer les grandes lignes du raisonnement. Pour les détails, le lecteur pourra se reporter à notre travail (3) et à un autre qui doit paraître prochainement.

Nous ne traiterons ici que le cas d'une frontière réduite à un seul *atome* (4), c'est-à-dire qu'il n'y a qu'une seule voie de fuite à l'infini en un temps fini, et supposerons que cet atome soit *récurrent*, c'est-à-dire que cette fuite soit presque sûrement réalisée pour des valeurs arbitrairement grandes de t. Désignons alors par $\Pi(.)$ la matrice des fonctions de transition et par $\Phi(.)$ la matrice correspondante, qui fournit la solution *minimale*, construite par Feller, des équations différentielles de Kolmogorov (5). On sait que $\Pi(t)$ peut se représenter par la formule fondamentale, écrite en notation vectorielle,

$$\Pi(t) = \Phi(t) + \int^{t} l(s) \otimes \xi(t-s)\, ds, \tag{2}$$

où $l(.)$ est la densité de répartition de l'instant de la première fuite à l'infini, et où $\xi(.)$ définit la loi temporelle du processus après cette fuite. On sait que ξ est continu dans $[0, \infty)$, et que de plus $\langle \xi(t), 1 \rangle = 1$ pour tout $t > 0$ (mais pas nécessairement pour $t = 0$). D'après un théorème connu, l'hypothèse de récurrence entraîne l'existence d'une mesure *stationnaire* e, finie ou non, pour laquelle $e = e\Pi(t)$ pour tout $t \geq 0$. C'est la fonction $\langle e, l(.) \rangle$ qui sera notre fonction $\sigma(.)$. On dit que l'atome est *gluant* ou non suivant que $\sigma(0) =$ ou $< \infty$. Nous supposerons $\sigma(0) = \infty$,

l'autre cas étant facile et déjà résolu dans notre précédente Note. De la définition de e, compte tenu de (2), résulte que

$$(3)\qquad e - e\,\Phi(t) = \int_0^t \sigma(s)\,\xi(t-s)\,ds.$$

Désignant le premier membre par $H(t)$, on déduit de $\Phi(t+t') = \Phi(t)\,\Phi(t')$ que

$$(4)\qquad H(t)\,\Phi(t) = H(t+t') - H(t').$$

Il résulte alors d'un lemme analytique connu ([6]) que $H(t)$ admet une dérivée η continue et non négative, et la dérivation de la formule (4) par rapport à t donne

$$(5)\qquad \eta(t)\,\Phi(t') = \eta(t+t').$$

Cette fonction η définit la *loi d'entrée*, duale de la loi de sortie définie par l. On a, de plus, $e = \int_0^\infty \eta(s)\,ds$, et l'on déduit de (4) que $\langle \eta(s), l(t)\rangle$ a la forme $\theta(s+t)$, et finalement que

$$(6)\qquad \sigma(t) = \int_t^\infty \theta(s)\,ds.$$

La fonction $\sigma(.)$ est donc absolument continue, et, d'après le n° 4 de notre première Note, il en est de même de la mesure E, formée dans cette Note, qui vérifie p. p. l'équation (1). On montre alors que

$$(7)\qquad \xi(t) = \int_{[0,\,t]} \eta(t-s)\,\mathrm{E}(ds), \quad \text{p. p.}$$

Mais ici les deux membres sont finis et continus dans $[0, \infty)$ ([7]), de sorte que l'équation est vérifiée partout. On a donc aussi partout dans $(0, \infty)$

$$(8)\qquad \int_{[0,\,t]} \langle \eta(t-s), 1\rangle\,\mathrm{E}(ds) = \langle \xi(t), 1\rangle = 1.$$

On déduit d'ailleurs de (3), où le premier membre a la forme $\int_0^t \eta(s)\,ds$:

$$\int_0^t \sigma(s)\,ds = \int_0^t \sigma(s)\,\langle \xi(t-s), 1\rangle\,ds = \int_0^t \langle \eta(s), 1\rangle\,ds,$$

et par suite $\sigma(s) = \langle \eta(s), 1\rangle$ p. p. La mesure E étant absolument continue, on voit que l'équation (8) équivaut à l'équation (1), qui est ainsi vérifiée partout. Elle réalise une sorte de décomposition de l'unité, ainsi représentée par une convolution.

Pour terminer, indiquons une interprétation simple du résultat obtenu dans la théorie des processus markoviens ayant un seul atome de frontière, que nous supposerons gluant. Alors, en prenant pour origine des temps

l'instant d'un passage à la frontière, il y a dans n'importe quel intervalle (o, t) ($t >$ o), une infinité de passages à la frontière. Si γ_t désigne l'instant du dernier passage avant l'instant t, la probabilité que $\gamma_t \in [s, s+ds)$ [$s \in$ (o, t)] est $E(ds)\,\sigma(t-s)$. L'équation (1), qui exprime que la probabilité de $\gamma_t \in$ [o, t] est l'unité, est alors évidemment vérifiée.

(*) Séance du 14 juin 1965.

(1) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4665. Nous profitons de l'occasion pour signaler qu'il faut faire à cette Note les corrections suivantes : p. 4666, l. 1, au lieu de et c. m; lire et si sa dérivée est c. m; p. 4666, l. 1 du n° 5 au lieu de Hörnander lire Hörmander; p. 4667, l. 4, au lieu de de sorte que lire et où.

(2) Dans son travail cité dans notre première Note, J. Neveu a déjà considéré ce problème; mais son raisonnement ne semble pas rigoureux.

(3) K. L. Chung, *Acta math.*, 110, 1963, p. 19-77.

(4) Ces atomes ont déjà été introduits, sous le nom d'*états fictifs*, par P. Lévy (*Ann. Éc. Norm. Sup.*, 68, 1951, p. 327-381).

(5) Cette solution correspond à un système coïncidant avec celui étudié, mais qui, dès la première fuite, s'immobiliserait à l'infini (qui cesserait d'être un état fictif). Pour h, k, finis et $t >$ o, $p_{h,k}(t)$ ne peut qu'être diminué, $p'_{h,k}$(o), et naturellement $p_{h,k}$(o) $= \delta_{h,k}$ ayant les mêmes valeurs que pour le système étudié.

(6) K. L. Chung, *Fourth Berkeley Symposium on Math. Statistics and Probability*, II, p. 35-56 (Univ. of California Press, 1961). *Voir* lemme 2.

(7) La continuité de ξ résulte de l'équation fonctionnelle $\xi(t)\,\Pi(t') = \xi(t+t')$, et du lemme 1 de notre travail (6).

(*Department of Mathematics, Stanford University, Stanford, California, U. S. A.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Prolongement des procédés d'interpolation par limites projectives; variante d'un théorème de M. Riesz.* Note (*) de M. **Charles Goulaouic**, présentée par M. Jean Leray.

On définit sur des couples de limites projectives strictes d'espaces de Banach des méthodes d'interpolation associées à des méthodes données sur des couples d'espaces de Banach.

Définition. — Soit E un espace vectoriel topologique localement convexe séparé défini comme limite projective d'une famille $(E_i)_{i\in I}$ d'espaces de Banach. On dit que E est limite projective stricte de la famille $(E_i)_{i\in I}$, si :

1° $\forall i \in I$, E s'injecte dans E_i; et $E = \bigcap_{i\in I} E_i$;

2° $\forall i \in I$, E est dense dans E_i;

3° Pour toute sous-famille finie J de I, il existe $k \in I$ tel que E_k s'injecte continûment dans E_j pour tout $j \in J$.

On notera $\underleftarrow{\mathrm{Lim}}$ une limite projective stricte et $\underleftarrow{\lim}$ une limite projective quelconque; on démontre :

Théorème 1. — *Soient* $A_0 = \underleftarrow{\mathrm{Lim}}_{i\in I} A_0^i$ *et* $A_1 = \underleftarrow{\mathrm{Lim}}_{i\in I} A_1^i$ $\Bigl($*resp.* $B_0 = \underleftarrow{\mathrm{Lim}}_{j\in J} B_0^j$ *et* $B_1 = \underleftarrow{\mathrm{Lim}}_{j\in J} B_1^j\Bigr)$, *tels qu'il existe un espace localement convexe séparé* $\mathfrak{A}$ (*resp.* $\mathfrak{B}$) *dans lequel s'injectent continûment tous les espaces* A_0^i *et* A_1^i (*resp.* B_0^j *et* B_1^j). *Soit* $\mathcal{I}(,)$ *un procédé d'interpolation défini sur les couples d'espaces de Banach; cf.* (1) *et* (2). *Alors tout opérateur* $u \in \mathcal{L}(A_0, B_0) \cap \mathcal{L}(A_1, B_1)$ *est aussi linéaire continu de* $\underleftarrow{\lim}_{i,i'} \mathcal{I}(A_0^i, A_1^{i'})$ *dans* $\underleftarrow{\lim}_{j,j'} \mathcal{I}(B_0^j, B_1^{j'})$.

Théorème 2. — *Sous les hypothèses de la proposition* 1, *tout opérateur* $u \in \mathcal{L}(A_0, B_0) \cap \mathcal{L}(A_1, B_1)$ *est aussi linéaire continu de* $\underleftarrow{\lim}_{i} \mathcal{I}(A_0^i, A_1^i)$ *dans* $\underleftarrow{\lim}_{j} \mathcal{I}(B_0^j, B_1^j)$.

Applications. — *Une variante du théorème de M. Riesz pour les espaces* $\mathcal{D}_{L^p}$.

Pour la définition de $\mathcal{D}_{L^p} (1 \leq p \leq \infty)$ *cf.* (3). Pour $q \in \mathbf{N}$, soit

$$H^{p,q} = \{f;\ D^r f \in L^p(\mathbf{R}^n) \text{ pour tout } r = (r_1, \ldots, r_n);\ \sup r_i \leq q\}$$

muni de la norme habituelle; soit de même

$$\mathcal{C}_0^q = \{f;\ D^r f \in \mathcal{C}_0 \text{ pour tout } r = (r_1, \ldots, r_n) \text{ tel que } \sup_i r_i \leq q\},$$

où $\mathcal{C}_0$ désigne l'adhérence de $\mathcal{D}(\mathbf{R}^n)$ dans $L^\infty(\mathbf{R}^n)$ munie de la topologie induite; soit $\dot{\mathcal{B}}$ l'adhérence de $\mathcal{D}(\mathbf{R}^n)$ dans $\mathcal{B} = \mathcal{D}_{L^\infty}$; on a :

Pour $1 \leq p < \infty$,

$$\mathcal{D}_{L^p} = \underleftarrow{\mathrm{Lim}}_{q\in\mathbf{N}} H^{p,q} \qquad \text{et} \qquad \dot{\mathcal{B}} = \underleftarrow{\mathrm{Lim}}_{q\in\mathbf{N}} \mathcal{C}_0^q.$$

Soient $1 \leq p_0, p_1 \leq \infty$;

$$\theta = \frac{\xi_0}{\xi_0 - \xi_1} \in]0, 1[; \qquad \frac{1}{p} = \frac{1-\theta}{p_0} + \frac{\theta}{p_1}$$

les notations étant celles de [1], il est démontré que :

$$s(p_0, \xi_0, L^{p_0}, p_1, \xi_1, L^{p_1}) = L^p.$$

On démontre qu'on a aussi :

Proposition. — *Avec les notations ci-dessus et* $p_0 < \infty$,

$$s(p_0, \xi_0, L^{p_0}, \infty, \xi_1, \mathcal{C}_0) = s(p_0, \xi_0, L^{p_0}, \infty, \xi_1, L^\infty) = L^p.$$

De ces résultats on déduit :

$$s(p_0, \xi_0, H^{p_0,q}, p_1, \xi_1, H^{p_1,q}) = H^{p,q}; \quad \forall q \in \mathbf{N},$$
$$s(p_0, \xi_0, H^{p_0,q}, \infty, \xi_1, \mathcal{C}_0^q) = H^{p,q}; \quad \forall q \in \mathbf{N}, p_0 < \infty.$$

En appliquant le théorème 2 et des théorèmes d'inclusion de [1], on obtient :

Théorème 3. — *Soient* $1 \leq p_0 \leq q_0 \leq \infty$ *et* $1 \leq p_1 \leq q_1 \leq \infty$; *soit* $\theta \in]0, 1[$;

$$\frac{1}{p} = \frac{1-\theta}{p_0} + \frac{\theta}{p_1} \quad \text{et} \quad \frac{1}{q} = \frac{1-\theta}{q_0} + \frac{\theta}{q_1};$$

alors tout opérateur $u \in \mathcal{L}(\mathcal{D}_{L^{p_0}}, \mathcal{D}_{L^{q_0}}) \cap \mathcal{L}(\mathcal{D}_{L^{p_1}}, \mathcal{D}_{L^{q_1}})$ *est aussi linéaire continu de* $\mathcal{D}_{L^p}$ *dans* $\mathcal{D}_{L^q}$.

En fait, on peut même, lorsque $p_0 < \infty$ et $p_1 = \infty$, remplacer dans l'énoncé ci-dessus $\mathcal{D}_{L^{p_1}}$ et $\mathcal{D}_{L^{q_1}}$ par $\dot{\mathcal{B}}$.

Autres applications. — *a. Espaces* s^Γ. — Soit Γ un convexe de $\mathbf{C}^n$; on pose

$$s^\Gamma = \{f;\ e^{\xi x} f \in s(\mathbf{R}^n) \text{ pour tout } \xi \in \Gamma\}$$

muni de la topologie limite projective correspondante.

Théorème 4. — *Soient* Γ_0, Γ_1 *deux convexes de* $\mathbf{C}^n$; $0 \leq \theta \leq 1$; *on pose*

$$\Gamma = \{\xi = (1-\theta)\xi_0 + \theta\xi_1;\ \xi_0 \in \Gamma_0 \text{ et } \xi_1 \in \Gamma_1\};$$

alors tout opérateur $u \in \mathcal{L}(s^{\Gamma_0}, s^{\Gamma_0}) \cap \mathcal{L}(s^{\Gamma_1}, s^{\Gamma_1})$ *est aussi continu de* s^Γ *dans* s^Γ.

b. Espaces $\mathcal{H}_\gamma$. — Soit $\gamma = \gamma(r_1, \ldots, r_n)$ le polydisque ouvert de

$$\mathbf{C}^n = \{z = (z_1, \ldots, z_n);\ |z_i| < r_i \text{ pour } i = 1, \ldots, n\};$$

on désigne par $\mathcal{H}_\gamma$ l'espace des fonctions holomorphes dans γ, muni de la topologie de la convergence uniforme sur tout compact de γ; en appliquant la proposition 1 et les résultats de [4] sur l'interpolation dans les espaces l^p avec poids, on obtient :

THÉORÈME 5. — *Soient* $\gamma^0 = \gamma(r_1^0, \ldots, r_n^0)$ *et* $\gamma^1 = \gamma(r_1^1, \ldots, r_n^1)$ *deux polydisques concentriques ouverts de* $\mathbf{C}^n$. *Soit* $0 \leq \theta \leq 1$; *on pose*

$$\gamma^\theta = \gamma((r_1^0)^{1-\theta}(r_1^1)^\theta, \ldots, (r_n^0)^{1-\theta}(r_n^1)^\theta);$$

alors, tout opérateur $u \in \mathcal{L}(\mathcal{H}_{\gamma^0}, \mathcal{H}_{\gamma^0}) \cap \mathcal{L}(\mathcal{H}_{\gamma^1}, \mathcal{H}_{\gamma^1})$ *est aussi continu de* $\mathcal{H}_{\gamma^\theta}$ *dans* $\mathcal{H}_{\gamma^\theta}$.

On retrouve ainsi un résultat de ([6]), mais par un procédé d'interpolation *a priori* entièrement différent, et prolongeant un procédé plus maniable dans le cas des couples d'espaces de Banach.

Remarques. — 1° Les résultats obtenus ci-dessus pour des espaces de fonctions scalaires peuvent être étendus à des espaces de fonctions à valeurs dans des espaces de Banach.

2° On obtient aussi des théorèmes d'interpolation entre certains espaces $(\mathcal{L}\mathcal{F})$ [*cf.* ([5])], tels que les espaces $\mathcal{O}'_{L^p}$ ou des espaces de fonctionnelles analytiques, soit par dualité à partir de résultats obtenus par limites projectives, soit par prolongement par limite inductive d'un procédé d'interpolation défini sur des couples d'espaces de Fréchet; (résultat analogue aux théorèmes 1 et 2); par cette méthode, on a des théorèmes d'interpolation entre des espaces de Köthe ou de Gelfand-Silov.

(*) Séance du 21 juin 1965.

([1]) LIONS-PEETRE; *Publications de l'I. H. E. S.*, n° 19.
([2]) *Seminaire Schwartz*, année 60-61.
([3]) SCHWARTZ; *Théorie des distributions*, I et II, Hermann, Paris.
([4]) STEIN-WEISS; *Trans. Amer. Math. Soc.*, t. 87, p. 164.
([5]) GROTHENDIECK, *Espaces vectoriels topologiques*,
([6]) N. DEUTSCH, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1686 et 1981.

(8, *rue de la Marne, Herblay, Seine-et-Oise*).

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Perturbations singulières.* Note (*) de Mlle **Denise Huet**, transmise par M. Jean Leray.

On étudie quand $\varepsilon \to 0$, la solution u_ε du problème de Dirichlet pour l'équation $-\varepsilon A u_\varepsilon + u_\varepsilon = h$, lorsque A est à coefficients analytiques et que les données à la frontière sont des fonctionnelles analytiques.

1. Notations et hypothèses. — Soit Ω un ouvert borné de $\mathbf{R}^n$ dont la frontière Γ est une variété analytique réelle, de dimension $n-1$, orientée, Ω étant d'un seul côté de Γ.

On désigne respectivement par $\mathcal{D}(\overline{\Omega})$, $\mathcal{D}(\Omega)$, $\mathcal{D}'(\Omega)$, $L_2(\Omega)$, $L_2(\Gamma)$, les espaces des fonctions indéfiniment différentiables sur l'adhérence $\overline{\Omega}$ de Ω, des fonctions indéfiniment différentiables à support compact dans Ω, des distributions sur Ω, des fonctions de carré sommable sur Ω, et des fonctions de carré sommable sur Γ. Tous ces espaces sont munis de leur topologie habituelle.

Espaces $\mathcal{H}(\Gamma)$ *et* $\mathcal{H}'(\Gamma)$. — Soient $\mathcal{H}(\Gamma)$ l'espace des fonctions analytiques sur Γ, Δ et Δ^k l'opérateur de Laplace-Beltrami et ses itérés sur Γ. On met sur $\mathcal{H}(\Gamma)$ la topologie définie dans Lions-Magénès [1] : pour M fixé, on considère l'espace de Banach $\mathcal{H}_M(\Gamma)$ des $f \in \mathcal{H}(\Gamma)$ qui vérifient

$$\|\Delta^k f\|_{L_2(\Gamma)} \leq C M^k (2k!) \qquad k = 0, 1, \ldots \tag{1.1}$$

(où C dépend de f) muni de la norme

$$\|f\|_{\mathcal{H}_M(\Gamma)} = \sup_k \frac{1}{(2k!) M^k} \|\Delta^k f\|_{L_2(\Gamma)};\tag{1.2}$$

et l'on munit $\mathcal{H}(\Gamma)$ de la topologie limite inductive des $\mathcal{H}_M(\Gamma)$.

Alors $\mathcal{H}'(\Gamma)$, dual topologique de $\mathcal{H}(\Gamma)$, est un espace de fonctionnelles analytiques sur Γ.

Espaces $\Xi(\Omega)$ *et* $\Xi'(\Omega)$. — Ces espaces sont introduits dans [1]. Soit ρ une fonction continue dans $\overline{\Omega}$, telle que $\rho(x) = d(x, \Gamma)$ (distance de x à Γ) si $d(x, \Gamma) \leq \rho_0$, ρ_0 assez petit et $\rho(x) = \rho_0$ si $d(x, \Gamma) > \rho_0$. On désigne par $\Xi(\Omega)$ l'espace de Fréchet des fonctions u telles que

$$\rho^{|\alpha|} D^\alpha u \in L_2(\Omega) \qquad \text{pour} \quad \alpha = (\alpha_1, \ldots, \alpha_n),\ \alpha_i \text{ entier} \geq 0 \tag{1.3}$$

muni de la famille de semi-normes

$$\|\rho^{|\alpha|} D^\alpha u\|_{L_2(\Omega)}\tag{1.4}$$

et par $\Xi'(\Omega)$ le dual topologique de $\Xi(\Omega)$.

On considère l'opérateur différentiel d'ordre $2m$

$$A = \sum_{|\alpha| \leq 2m} a_\alpha(x) D^\alpha\tag{1.5}$$

dont les coefficients sont *analytiques* dans Ω. On fait sur A les hypothèses

H_1 : A est proprement elliptique dans $\overline{\Omega}$.

H_2 : $[(-1)^m A_{2m}(x, \xi)/|A_{2m}(x, \xi)|] \neq 1$ pour $x \in \overline{\Omega}$ et ξ réel $\neq 0$.

2. Un résultat « très régulier ». — Soit $w \in \mathcal{D}(\Omega)$. Considérons, lorsque $\varepsilon \to 0$, la solution $v_\varepsilon \in \mathcal{D}(\overline{\Omega})$ du problème de Dirichlet homogène

$$(2.1) \qquad -\varepsilon A v_\varepsilon + v_\varepsilon = w \quad \text{dans } \Omega.$$

$$(2.2) \qquad \gamma_j v_\varepsilon = \frac{\partial^j v_\varepsilon}{\partial \nu^j} = 0 \quad \text{sur } \Gamma \qquad (j = 0, 1, \ldots, m-1).$$

On a alors la

Proposition 1. — *Sous les hypothèses* H_1 *et* H_2, *quand* $\varepsilon \to 0$, $\gamma_j(\varepsilon v_\varepsilon) \to 0$ *dans* $\mathcal{H}(\Gamma)$, *pour* $j = 0, 1, \ldots, 2m-1$.

On démontre cette proposition en utilisant un système de cartes locales, puis une technique introduite par Morrey-Nirenberg ([2]), reprise par Magénès-Stampacchia ([3]) en tenant compte d'un résultat de D. Huet ([4]).

3. Transposition. — Soient h donnée dans $\Xi'(\Omega)$ et des g_j ($j = 0, \ldots, m-1$) données dans $\mathcal{H}'(\Gamma)$. Soit alors, pour ε assez petit, la [*voir* ([1])] solution $u_\varepsilon \in \mathcal{D}'(\Omega)$ de

$$(3.1) \qquad -\varepsilon A u_\varepsilon + u_\varepsilon = h \quad \text{dans } \Omega.$$

$$(3.2) \qquad \gamma_j u_\varepsilon = g_j \quad \text{sur } \Gamma \qquad (j = 0, 1, \ldots, m-1).$$

On a le

Théorème 1. — *Sous les hypothèses* H_1 *et* H_2, *quand* $\varepsilon \to 0$, *la solution* u_ε *de* (3.1), (3.2) *tend vers* h *dans* $\mathcal{D}'(\Omega)$.

Soient $w \in \mathcal{D}(\Omega)$ et v_ε la solution correspondante de (2.1) et (2.2). Alors, le théorème 1 résulte de ([4]), de la proposition 1, et de la formule de Green :

$$(3.3) \qquad \langle u_\varepsilon, \overline{w} \rangle = \langle h, \overline{v}_\varepsilon \rangle + \sum_{j=0}^{m-1} \langle g_j, \overline{\gamma_{2m-j-1}(\varepsilon v_\varepsilon)} \rangle,$$

où le crochet du premier membre désigne la dualité entre $\mathcal{D}'(\Omega)$ et $\mathcal{D}(\Omega)$, et ceux du second membre la dualité entre $\Xi'(\Omega)$ et $\Xi(\Omega)$ et entre $\mathcal{H}'(\Gamma)$ et $\mathcal{H}(\Gamma)$.

(*) Séance du 21 juin 1965.

([1]) *Ann. di Math. Pura Appl.*, série IV, 63, 1963, p. 201-224.

([2]) *Comm. on Pure and App. Math.*, X, 1957, p. 270-290.

([3]) *Annali Scuola Norm. Sup. Pisa*, XII, 1958, p. 247-358.

([4]) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4213.

(86, *rue Félix-Faure, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur le groupe de Poincaré de certaines variétés riemanniennes compactes.* Note (*) de M. **Thierry Aubin**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Une variété riemannienne compacte V, de dimension n qui possède un tenseur $c_{ij} = R_{ij} + \nabla_i \nabla_j \varphi$ défini positif (φ o-forme), a son groupe de Poincaré fini. Si la variété V a une structure de variété kählérienne, elle est simplement connexe.

Ce théorème est une généralisation du théorème de Myers [2] :

Une variété riemannienne compacte, dont le tenseur de Ricci est défini positif, a son groupe de Poincaré fini.

L'application de ce théorème, aux variétés kählériennes, constitue une étape entre le théorème de Kobayashi [1] :

Une variété kählérienne compacte, dont le tenseur de Ricci est défini positif, est simplement connexe

et le théorème hypothétique selon lequel une variété kählérienne compacte à première classe de Chern définie positive serait simplement connexe.

Lemme 1. — *Tout cycle de* V *est homotope à un cycle* (C) *dont la longueur* (*au sens de la métrique*) *est inférieure ou égale à* $l = (\pi\sqrt{n-1}/e)$.

L'hypothèse est écrite sous la forme $(R_{ij} + \nabla_i \nabla_j \varphi)\, \xi^i \xi^j \geq e^2 g_{ij} \xi^i \xi^j$.

Dans l'ensemble des cycles homotopes à un cycle donné (Γ), il existe un cycle (C) dont la longueur a est inférieure ou égale à celle des autres.

Sur (C) choisissons un sens de parcours et une origine A de manière que

$$\mathcal{J}(A) = \int_0^a \varphi(s) \cos\left(\frac{2\pi s}{a}\right) ds$$

ne soit pas positive. s est l'abscisse curviligne sur (C).

Si pour un point $A' \in (C)$ $\mathcal{J}(A') > 0$, pour le point A tel que

$$\widehat{A'A} = \frac{a}{2}, \qquad \mathcal{J}(A) = -\mathcal{J}(A') < 0,$$

(C) vérifie l'équation des géodésiques. Soit en A un système de coordonnées normales avec $\vec{e}_n$ ($n^{\text{ième}}$ vecteur de base) tangent à (C). Par déplacement parallèle on définit en chaque point de (C) un repère.

(Le long de (C), $\partial_i g_{jk} = 0$, $g_{ij} = \delta_{ij}$.

Soit (C_1) le cycle infiniment voisin de (C) défini par :

$$\eta^1 = \zeta f(s) = \zeta \sin\frac{\pi s}{a}, \qquad \eta^2 = \ldots = \eta^n = 0,$$

ξ une constante aussi petite qu'on veut. $\eta^1, \ldots, \eta^n$ sont les coordonnées dans le repère en M d'abscisse s du point $M_1(s) \in (C_1)$.

A est un point de (C_1).

La longueur de (C_1) est $I_1 = \int_0^a \sqrt{g_{ij} x'^i x'^j}\, ds$, la variation seconde de I_1 [2]

$$J(\eta^1) = \frac{1}{2}\int_0^a [(\eta'^1)^2 - R_{1nn1}(\eta^1)^2]\, ds$$

ne peut pas être négative.

Considérons les cycles $(C_2), \ldots, (C_{n-1})$, analogues à (C_1) :

$$\sum_{j=1}^{n-1} J(\eta^j) = \frac{1}{2}\xi^2 \int_0^a [(n-1)(f'(s))^2 - R_{nn}(f(s))^2]\, ds \geqq 0,$$

mais comme $R_{nn} + \partial^2_{nn}\varphi \geqq e^2$,

$$(n-1)\frac{\pi^2}{a^2}\int_0^a \cos^2\left(\frac{\pi s}{a}\right) ds - e^2 \int_0^a \sin^2\left(\frac{\pi s}{a}\right) ds + \int_0^a \varphi''(s) \sin^2\left(\frac{\pi s}{a}\right) ds \geqq 0,$$

$$\frac{n-1}{2}\frac{\pi^2}{a} - \frac{e^2}{2} a + 2\frac{\pi^2}{a^2}\int_0^a \varphi(s)\cos\left(\frac{2\pi s}{a}\right) ds \geqq 0,$$

vu le choix de A, il vient

$$a \leqq \frac{\pi\sqrt{n-1}}{e}.$$

LEMME 2. — *Il n'existe qu'un nombre fini de cycles non homotopes dont la longueur est inférieure ou égale à l.*

La variété étant compacte à tout recouvrement d'ordre fini U_i $(i = 1, \ldots, p)$ correspond une constante positive r, telle que toute boule de rayon r centrée en un point quelconque de V soit contenue dans un U_i.

Un cycle (C) peut être considéré comme ne traversant successivement que $N > l/r$ ouverts U_i au maximum.

D'où le groupe de Poincaré a, au maximum, p^N éléments.

LEMME 3. — *Si la variété a une structure de variété kählérienne sa première classe de Chern est définie positive.*

$(R_{\lambda\bar{\mu}} + \nabla_\lambda \nabla_{\bar{\mu}}\varphi)\, dz^\lambda \wedge dz^{\bar{\mu}}$ est une (1-1) forme définie positive, en effet, avec le changement de coordonnées

$$z^\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}}(x^a + i x^{a^*}), \quad z^{\bar{\alpha}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(x^a - i x^{a^*}),$$

$R_{\alpha\bar{\alpha}} + \nabla_\alpha \nabla_{\bar{\alpha}}\varphi = 1/2\,[(R_{aa} + \nabla_a \nabla_a \varphi) + (R_{a^*a^*} + \nabla_{a^*}\nabla_{a^*}\varphi)] > 0.$

La variété est alors simplement connexe [1].

(*) Séance du 9 juin 1965.

[1] S. KOBAYASHI, *Ann. Math.*, 74, 1961, p. 570-574.

[2] S. MYERS, *Duke Math. J.*, 8, 1941, p. 401-404.

(*Collège de France,*
11, place Marcelin Berthelot, Paris, 5e.)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur une formulation empirique des débitmètres à flotteur.* Note (*) de M. **Michel Roussel**, transmise par M. Léopold Escande.

Les débitmètres à flotteur de petite taille (débits de gaz inférieurs à quelques mètres cubes par heure) sont très sensibles à la viscosité et nécessitaient jusqu'ici un étalonnage complet pour chaque fluide employé.

Nous proposons une loi générale pour ces débitmètres valable quels que soient la forme du tube et celle du flotteur, le fluide et les conditions d'emploi, pour des fluides à masse volumique dynamiquement constante.

Soit ρ et μ la masse volumique et la viscosité du fluide, P le poids apparent du flotteur et Q le débit-volume dans les conditions de mesure. L'analyse dimensionnelle permet d'écrire entre ces grandeurs une relation de la forme

$$\frac{Q\sqrt{\rho}}{a\sqrt{P}} = f\left(\frac{P}{\frac{\mu^2}{\rho}}\right), \tag{1}$$

a étant une longueur caractéristique de l'appareil. Nous avons établi expérimentalement que cette relation s'écrit

$$\frac{Q\sqrt{\rho}}{a\sqrt{P}} = \mathrm{Log}\,\frac{P}{\frac{\mu^2}{\rho}} + b \quad (\textit{fig. } 1). \tag{2}$$

Le premier terme du 2ᵉ membre caractérise les forces de viscosité, b les forces aérodynamiques. Pour les petits débitmètres (moins de quelques centaines de litres par heure) ces deux termes sont du même ordre de grandeur.

La relation (2) a été vérifiée pour quatre types de débitmètres très différents, avec, chaque fois, deux ou trois flotteurs de poids différent, avec les fluides suivants : propane gazeux, anhydride carbonique, méthane, hydrogène, air, eau liquide, pour des débits inférieurs à 12 m^3/h d'air dans les conditions normales. La loi se vérifie, dans ces conditions, à la précision des mesures, soit, dans le cas présent : $\pm$ 1,5 % pour des valeurs de $P/(\mu^2/\rho)$ variant dans le rapport de 1 à 150.

Il est vraisemblable que pour des débitmètres plus importants, la loi reste valable et que $\mathrm{Log}\,P/(\mu^2/\rho)$ devient d'autant plus petit devant b que le débit est plus important.

Afin d'obtenir une précision suffisante dans le calcul des courbes de débit, relatives à différents fluides, il est recommandé d'utiliser, pour les étalonnages, deux des trois fluides suivants : eau, air, propane.

Dans la plupart des cas, les petits débitmètres à flotteurs sont utilisés au laboratoire à la mesure des débits de gaz, et ils possèdent un flotteur unique. Dans ce cas, la relation (2) peut s'écrire plus simplement :

$$Q = \frac{Q_a}{\sqrt{d}} y, \tag{3}$$

avec

$$y = 1 - b' \operatorname{Log} \frac{\frac{\mu^2}{\rho}}{\frac{\mu_a^2}{\rho_a}}. \tag{4}$$

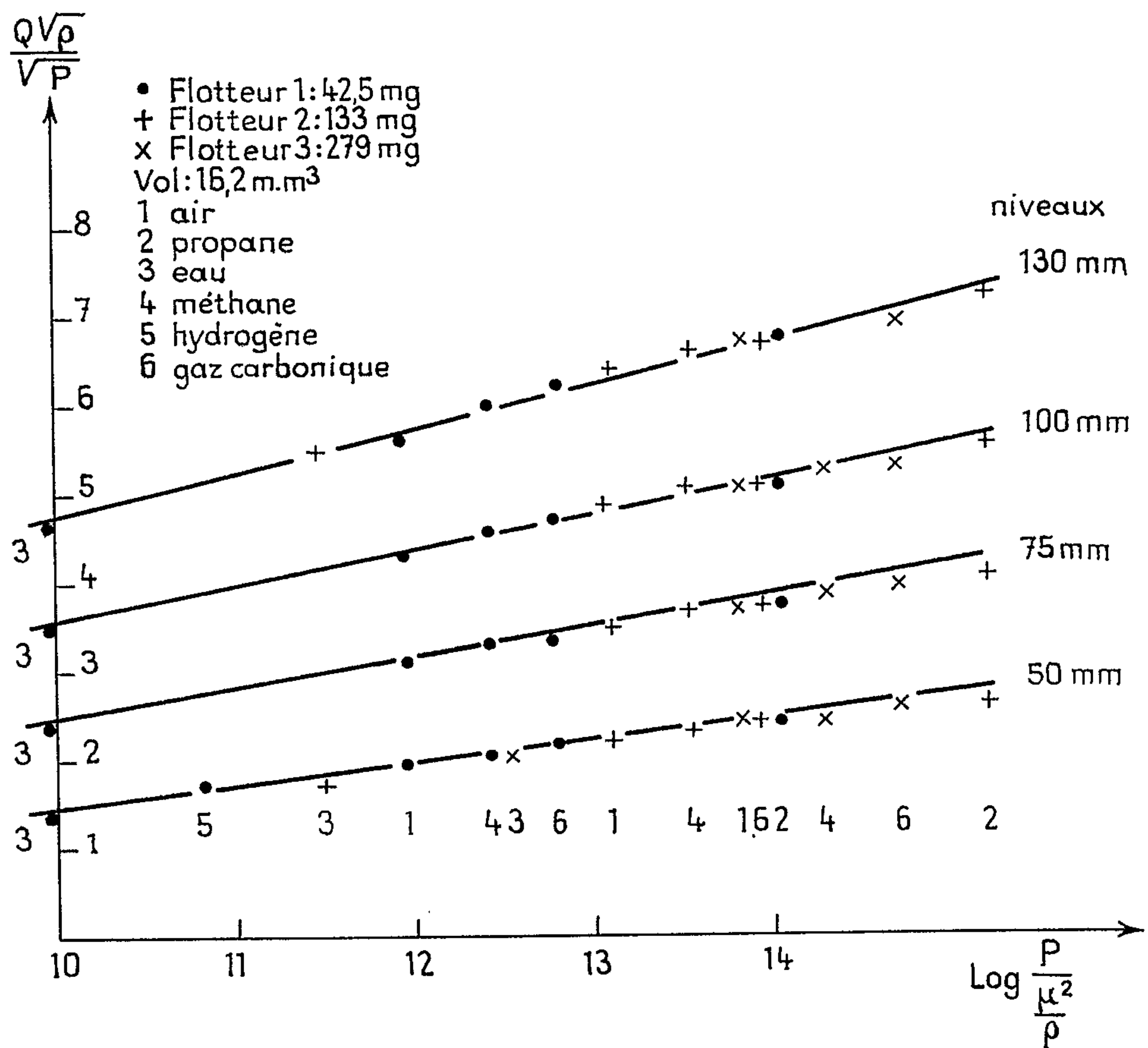


Fig. 1. — Exemple de résultats expérimentaux obtenus avec un petit débitmètre

En supposant le débitmètre étalonné à l'air dans les conditions normales, l'indice a est relatif à l'air et d est la densité du gaz (dans les conditions d'essai) par rapport à l'air dans les conditions normales.

b et b' sont liés par la relation

$$b' = \frac{1}{\operatorname{Log} \frac{P}{\frac{\mu_a^2}{\rho_a}} - b}. \tag{5}$$

Il est commode de tracer l'abaque $y(b')$ pour différentes valeurs de μ^2/ρ et en particulier de porter sur cet abaque les droites relatives aux gaz usuels dans les conditions normales. L'abaque est valable pour tous les débitmètres.

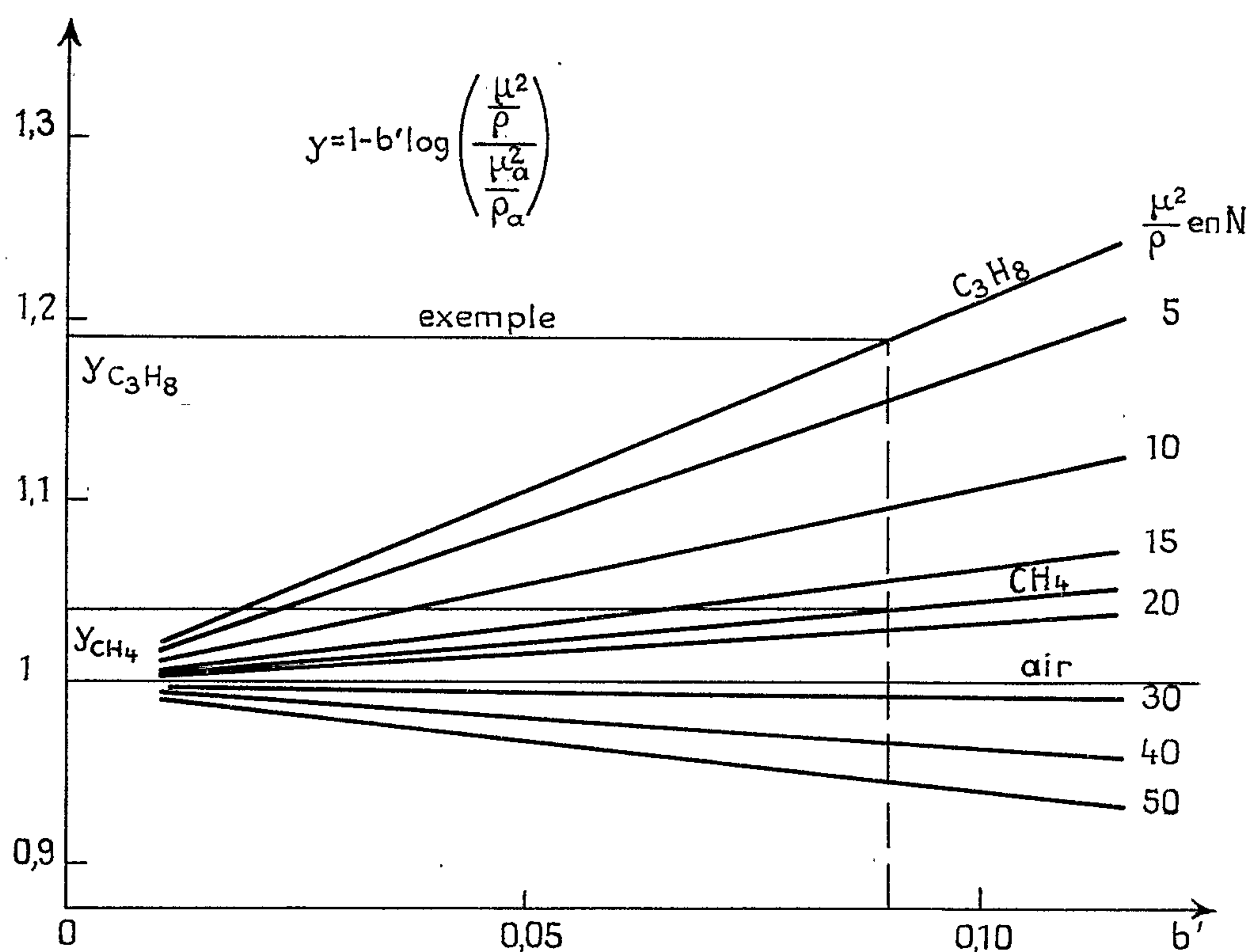


Fig. 2. — Emploi de l'abaque pour l'étalonnage à différents gaz.

Pour une position donnée du flotteur, on calcule

$$y_{C_3H_8} = \frac{Q_{C_3H_8}}{Q_a}\sqrt{d_{C_3H_8}}.$$

L'abaque donne b' (*fig.* 2). Le débit de méthane, par exemple, pour la même indication serait

$$Q_{CH_4} = \frac{Q_a}{\sqrt{d_{CH_4}}} y_{CH_4}.$$

L'abaque et un tableau des valeurs de μ^2/ρ et $\sqrt{d}$ des gaz usuels permettent un tracé rapide des courbes de débit.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(*Gaz de France, Direction des Études et Techniques nouvelles, Centre d'Essais et de Recherches n° 2,*
361, *avenue du Président Wilson, La-Plaine-Saint-Denis, Seine.*)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Le champ de Yang et Mills sur un espace-temps courbe.* Note (*) de Mme **Hélène Kerbrat-Lunc**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Calcul de la transformation infinitésimale des coefficients du champ de Yang et Mills dans le cas où le groupe G est le produit direct de L(4) et de O(3).

1. Les notations utilisées ici sont celles de la Note précédente [1]. Dans le présent travail nous nous proposons de calculer la transformation infinitésimale des coefficients du champ de Yang et Mills en prenant pour le groupe de Lie G le produit direct du groupe de Lorentz homogène complet L(4) et du groupe de rotations O(3) de l'espace euclidien de dimension 3.

L'homomorphisme h de G sur L(4) est la projection canonique de noyau O(3).

2. L'algèbre de Lie $\mathcal{A}(G)$ du groupe $G = L(4) \times O(3)$ admet la décomposition en somme directe :

$$\mathcal{A}(G) = \mathcal{A}(L(4)) \oplus \mathcal{A}(O(3)).$$

Nous prenons une base $\{G_I\}$ adaptée à cette décomposition.

Les éléments G_I de cette base seront divisés en trois types notés $G_{a'}$, $G_{a''}$, $G_{a'''}$ (où a', a'', $a''' = 1, 2, 3$) et tels que :

1° $\{G_{a'}, G_{a''}\}$ constituent une base de $\mathcal{A}(L(4))$ satisfaisant aux relations [2] :

$$(1) \qquad \begin{cases} [G_{a'}, G_{b'}] = \operatorname{sgn}(a', b', c')\, G_{c'}, \\ [G_{a''}, G_{b''}] = -\operatorname{sgn}(a'', b'', c')\, G_{c'}, \\ [G_{a'}, G_{b''}] = \operatorname{sgn}(a', b'', c'')\, G_{c''}. \end{cases}$$

2° $\{G_{a'''}\}$ constituent une base de $\mathcal{A}(O(3))$ avec les relations [2] :

$$(2) \qquad [G_{a'''}, G_{b'''}] = \operatorname{sgn}[a''', b''', c''')\, G_{c'''}.$$

La décomposition de $\mathcal{A}(G)$ en somme directe entraîne les relations de commutation

$$(3) \qquad [G_{a'}, G_{a'''}] = [G_{a''}, G_{a'''}] = 0.$$

L'homomorphisme canonique h de G sur L(4) induit l'homomorphisme canonique h' de $\mathcal{A}(G)$ sur $\mathcal{A}(L(4))$ définie dans la base donnée par

$$h'(G_I\, \delta\xi^I) = G_{a'}\, \delta\xi^{a'} + G_{a''}\, \delta\xi^{a''}.$$

En notant $(Ga')^{\nu}_{\mu}$, $(Ga'')^{\nu}_{\mu}$ les composantes de la représentation de $G_{a'}$, $G_{a''}$ dans le repère naturel associé aux coordonnées locales $\{x^{\alpha}\}$ nous obtenons

$$A^I{}_{\nu}\, \partial\lambda^{\nu}_{\mu} = A^I{}_{\nu}[G_{a'})^{\nu}_{\mu}\, \delta\xi^{a'} + (G_{a''})^{\nu}_{\mu}\, \delta\xi^{a}\,].$$

D'autre part les relations (1), (2), (3) nous donnent

$$C^{a'}_{JK} A^{J}{}_{\mu} \delta\xi^{K} = \operatorname{sgn}(a', b', c') A^{b'}{}_{\mu} \delta\xi^{c'} - \operatorname{sgn}(a', b'', c'') A^{b''}{}_{\mu} \delta\xi^{c''},$$
$$C^{a''}_{JK} A^{J}{}_{\mu} \delta\xi^{K} = \operatorname{sgn}(a'', b', c'') [A^{b'}{}_{\mu} \delta\xi^{c''} - A^{c''}{}_{\mu} \delta\xi^{b'}]$$
$$C^{a'''}_{JK} A^{J}{}_{\mu} \delta\xi^{K} = \operatorname{sgn}(a''', b''', c''') A^{b'''}{}_{\mu} \delta\xi^{c'''}.$$

En groupant les résultats obtenus nous trouvons la loi de transformation infinitésimale des coefficients du champ de Yang et Mills :

$$\delta A^{a'}{}_{\mu} = A^{a'}{}_{\nu}[(G_{b'})^{\nu}_{\mu} \delta\xi^{b'} + (G_{b''})^{\nu}_{\mu} \delta\xi^{b''}] + \operatorname{sgn}(a', b', c') A^{b'}{}_{\mu} \delta\xi^{c'} - \operatorname{sgn}(a', b'', c'') A^{b''}{}_{\mu} \delta\xi^{c''} + \partial_{\mu} \delta\xi^{a'},$$
$$\delta A^{a''}{}_{\mu} = A^{a''}{}_{\nu}[(G_{b'})^{\nu}_{\mu} \delta\xi^{b'} + (G_{b''})^{\nu}_{\mu} \delta\xi^{b''}] + \operatorname{sgn}(a'', b', c'') (A^{b'}{}_{\mu} \delta\xi^{c''} - A^{c''}{}_{\mu} \delta\xi^{b'}] + \partial_{\mu} \delta\xi^{a''},$$
$$\delta A^{a'''}{}_{\mu} = A^{a'''}{}_{\nu}[(G_{b'})^{\nu}_{\mu} \delta\xi^{b'} + (G_{b''})^{\nu}_{\mu} \delta\xi^{b''}] + \operatorname{sgn}(a''', b''', c''') A^{b'''}{}_{\mu} \delta\xi^{c'''} + \partial_{\mu} \delta\xi^{a'''}.$$

3. Un changement de section locale infinitésimal de $E(V_4, G, p)$ tel que

$$h(g(x)) = I \qquad [\text{identité de } L(4)]$$

entraîne dans la base de $\mathfrak{A}(G)$ choisie

$$\delta\xi^{a'} = \delta\xi^{a''} = 0, \qquad \text{c'est-à-dire} \quad \delta A^{a'}{}_{\mu} = \delta A^{a''}{}_{\mu} = 0$$

et

$$\delta A^{a'''}{}_{\mu} = \operatorname{sgn}(a''', b''', c''') A^{b'''}{}_{\mu} \delta\xi^{c'''} + \partial_{\mu} \delta\xi^{a'''}.$$

Nous retrouvons bien dans ce cas le résultat obtenu par Yang et Mills ([3]).

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) H. KERBRAT-LUNC, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3449.

(2) M. A. NAIMARK, *Les représentations linéaires du groupe de Lorentz*, Dunod, Paris, 1962.

(3) C. N. YANG et R. L. MILLS, *Phys. Rev.*, 99, 1954, p. 191.

(*Institut Henri Poincaré,*
11, *rue Pierre Curie, Paris,* 5e.)

MÉCANIQUE STATISTIQUE. — *Sur la fonction de distribution relativiste d'un gaz parfait en équilibre et la définition cinétique de la température.* Note (*) de M. **Abdelmalek Guessous**, présentée par M. Louis de Broglie.

Étant donné un gaz de particules boltzmaniennes ponctuelles sans interactions autres que les chocs (gaz parfait) soumises à un champ nul, nous nous proposons de déterminer la fonction de distribution d'équilibre $f(\vec{x}, \vec{p}, t)$ de ce gaz dans un référentiel galiléen K quelconque.

Nous définirons $f(\vec{x}, \vec{p}, t)$ de telle façon que le nombre de particules qui, *à l'instant t*, ont, *dans le référentiel* K, l'impulsion et la position comprises entre $\vec{p}$ et $\vec{p} + d\vec{p}$, $\vec{x}$ et $\vec{x} + d\vec{x}$ soit

$$dN = f(\vec{x}, \vec{p}, t)\, dx\, dy\, dz\, dp_x\, dp_y\, dp_z. \tag{1}$$

Nous nous occuperons du problème de la variance de la fonction de distribution $f(\vec{x}, \vec{p}, t)$ [(1), (2)] dans une publication ultérieure.

Signalons par ailleurs que divers auteurs [(3) à (6)] ont proposé une définition de fonction de distribution comme densité dans un espace des phases-temps à huit dimensions (espace-temps, impulsion-énergie). Mais on remarquera qu'en fin de compte, cela revient à définir une fonction $f'(\vec{x}, \vec{p}, t)$ telle que $dN' = f'(\vec{x}, \vec{p}, t)\, dx\, dy\, dz\, dt\, dp_x\, dp_y\, dp_z$ soit le nombre de particules qui ont eu la position $\vec{x}$, $\vec{x} + d\vec{x}$ et l'impulsion $\vec{p}$, $\vec{p} + d\vec{p}$ entre les instants t et $t + dt$. Dès lors, il apparaît, comme cela a déjà été formulé par Béliaev et Budker (2), que f' n'a plus le sens physique clair de f. Aussi nous occuperons-nous de f bien que sa définition (1) ne semble pas covariante, à cause de sa clarté et des liens directs qui existent entre f et les quantités physiques qu'on pourrait mesurer.

Nous reprendrons, pour l'équilibre macroscopique, la définition usuelle : l'état de probabilité maximale supposé stationnaire, et nous admettrons, en outre, que *si la probabilité est maximale dans un référentiel galiléen, elle l'est dans tout autre référentiel galiléen*, hypothèse qui se ramène à l'invariance de l'entropie.

Pour déterminer f, nous reprendrons sans le réexposer, le raisonnement classique de la recherche de la probabilité maximale (7). Néanmoins, nous remarquerons, ce faisant, que non seulement l'énergie totale mais également les trois composantes de l'impulsion totale du gaz sont des intégrales premières et, adoptant une position différente de celle généralement prise en Mécanique statistique (7), *nous tiendrons compte de la conservation des quatre composantes du quadrivecteur impulsion-énergie.* Nous verrons d'ailleurs, dans la suite, à quoi correspond physiquement le fait de ne prendre en considération que l'intégrale première énergie.

On arrive ainsi aisément à

(2) $$f = e^{-(\alpha+\beta W - a_j p^j)} \quad (j = 1, 2, 3); \qquad x_1 = x, \qquad y_2 = y, \qquad x_3 = z,$$

où $p_j = m_0 u_j/\sqrt{1-(u^2/c^2)}$, $W = m_0 c^2/\sqrt{1-(u^2/c^2)}$, $u_j = dx_j/dt$ étant la vitesse de la particule dans K et où les multiplicateurs de Lagrange α, β, a_x, a_y, a_z sont des *constantes caractéristiques du gaz dans* K à déterminer.

Détermination de $e^{-\alpha}$. — Passons en coordonnées sphériques p, θ, φ; nous devons avoir, n étant le nombre de particules du gaz par unité de volume dans K :

$$n = e^{-\alpha}\int_0^\infty p^2 e^{-\beta c\sqrt{p^2+m_0^2c^2}}\,dp\int_0^\pi \sin\theta\, e^{a_z p\cos\theta}\,d\theta\int_0^{2\pi} e^{p\sin\theta(a_x\cos\varphi + a_y\sin\varphi)}\,d\varphi.$$

En calculant successivement l'intégrale simple en φ, puis l'intégrale double en θ, φ, et enfin l'intégrale triple en p, θ, φ, on trouve en utilisant les propriétés des différentes fonctions de Bessel :

(3) $$e^{-\alpha} = \frac{n\beta\left(1-\dfrac{a^2}{\beta^2c^2}\right)}{4\pi m_0^2 c\,K_2\left(\beta m_0 c^2\sqrt{1-\dfrac{a^2}{\beta^2c^2}}\right)},$$

$K_2(r)$ étant la fonction de Bessel modifiée de seconde espèce.

Détermination des a_j. — La moyenne $\overline{u}_x$ de u_x est donnée par

$$\overline{u}_x = \frac{e^{-\alpha}}{n}\iint e^{a_y p_y + a_z p_z}\,dp_y\,dp_z\int \frac{c p_x}{\sqrt{p^2+m_0^2c^2}}\,e^{-\beta c\sqrt{p^2+m_0^2c^2}}\,e^{a_x p_x}\,dp_x.$$

En intégrant par parties l'intégrale en p_x, on obtient

$$\overline{u}_x = \frac{a_x}{\beta}\,\frac{e^{-\alpha}}{n}\iiint e^{-\beta c\sqrt{p^2+m_0^2c^2}+a_j p^j}\,dp_x\,dp_y\,dp_z = \frac{a_x}{\beta}.$$

On peut faire alors une démonstration analogue pour $\overline{u}_y$, $\overline{u}_z$ et l'on trouve, $\vec{V}$ étant la vitesse moyenne du gaz dans K de composantes $\overline{u}_j$:

(4) $$a_j = \beta\overline{u}_j = \beta V_j, \quad \text{avec } j = 1, 2, 3; \qquad a_1 = a_x, \qquad \ldots.$$

Détermination de β. — La moyenne $\overline{p}_x$ de p_x vaut

$$\overline{p}_x = \frac{e^{-\alpha}}{n}\iint e^{a_y p_y + a_z p_z}\,dp_y\,dp_z\int p_x\,e^{-\beta W}\,e^{a_x p_x}\,dp_x.$$

Intégrons par parties :

$$\overline{p}_x = -\frac{e^{-\alpha}}{n a_x}\iiint e^{-\beta W + a_j p^j}\,dp_x\,dp_y\,dp_z + \frac{\beta e^{-\alpha}}{n a_x}\iiint p_x\frac{\partial W}{\partial p_x}\,e^{-\beta W + a_j p^j}\,dp_x\,dp_y\,dp_z.$$

Tenant compte de l'équation de Hamilton $\partial W/\partial p_x = u_x$ et de (4), on a

$$\frac{1}{\beta} = \overline{u_x p_x} - \overline{u}_x.\overline{p}_x = \overline{(u_x - \overline{u}_x)\,(p_x - \overline{p}_x)}.$$

On peut faire un raisonnement analogue pour $\overline{p}_y$ puis $\overline{p}_z$ et l'on obtient

$$(5)\qquad \frac{1}{\beta}=\overline{(u_x-\overline{u}_x)(p_x-\overline{p}_x)}=\overline{(u_y-\overline{u}_y)(p_y-\overline{p}_y)}$$
$$=\overline{(u_z-\overline{u}_z)(p_z-\overline{p}_z)}=\frac{1}{3}\,\overline{(u_j-\overline{u}_j)(p^j-\overline{p}^j)}.$$

Nous appellerons *référentiel propre* K_0 *du gaz le référentiel dans lequel les moyennes (probabilisées) de toutes les composantes de l'impulsion sont nulles.* Il est d'ailleurs aisé de voir à l'aide de la fonction de distribution complète [(2), (3), (4)] que $\overline{p}_j=0$ *entraîne* $\overline{u}_j=0$ *et inversement.* Nous voyons ainsi que *le fait de ne pas tenir compte au départ de la conservation de l'impulsion* ($a_j=0$) *revient à se mettre d'emblée dans le référentiel propre* K_0.

Dans K_0, les relations (5) expriment la loi d'*équipartition de la pseudo-énergie cinétique* trouvée dès 1914 par Tolman ([8]), qui s'écrit

$$(6)\qquad \frac{1}{\beta_0}=\overline{\frac{m_0 u_{0x}^2}{\sqrt{1-\frac{u_0^2}{c^2}}}}=\overline{\frac{m_0 u_{0y}^2}{\sqrt{1-\frac{u_0^2}{c^2}}}}=\overline{\frac{m_0 u_{0z}^2}{\sqrt{1-\frac{u_0^2}{c^2}}}}=\frac{1}{3}\,\overline{\frac{m_0 u_0^2}{\sqrt{1-\frac{u_0^2}{c^2}}}}.$$

Mais, cet auteur n'ayant pas tenu compte de la conservation de l'impulsion, il semble présenter ce résultat comme valable dans tout référentiel galiléen K. Aussi insisterons-nous sur le fait que (6) n'est valable que dans le référentiel propre K_0, comme cela a déjà été souligné par M. Louis de Broglie ([9]).

Enfin, on voit que ce n'est que pour les vitesses faibles devant c qu'on retrouve à partir de (5) la loi classique d'équipartition de l'énergie cinétique d'agitation thermique.

Définition cinétique de la température. — Pour des vitesses négligeables devant c, les relations (5) suggèrent de définir la température, dans le référentiel propre, par la formule classique

$$\overline{\frac{1}{2}m_0 u_0^2}=\frac{3}{2}kT_0 \qquad (k,\ \text{constante de Boltzmann}),$$

et dans un référentiel K où la vitesse moyenne est $\vec{V}$ par

$$kT=\frac{2}{3}\left[\overline{\frac{1}{2}m_0 u^2}-\overline{\frac{1}{2}m_0 V^2}\right]=\frac{2}{3}\,\overline{\sum_{j=1}^{3}\frac{m_0}{2}(u_j-V_j)^2}.$$

Nous voyons donc que seule l'énergie cinétique d'agitation thermique entre en ligne de compte et que le fait de définir T par $1/\beta=kT$ revient, *physiquement, à appeler température du gaz dans* K *l'indication que donne un thermomètre qui est entraîné avec le gaz.*

Pour des vitesses relativistes, on définit la température dans le référentiel propre [([8]), ([9]), ([10])], à l'aide de la pseudo-énergie cinétique en écrivant dans (6), $1/\beta_0=kT_0$.

Dans le cas général, *nous proposons, pour la température* T *du gaz dans un référentiel galiléen* K *et pour des vitesses quelconques,* la définition

$$kT = \frac{1}{\beta} = \frac{1}{3}\overline{(u_j - \overline{u}_j)(p^j - \overline{p}^j)} \qquad (j = 1, 2, 3) \tag{7}$$

qui généralise les précédentes.

On voit enfin aisément que ces résultats peuvent s'étendre au cas d'un gaz constitué de particules à h degrés de liberté.

Expression complète de la fonction de distribution. — De (2), (3), (4), (5) et (7), on déduit

$$f = \frac{n\left(1 - \frac{V^2}{c^2}\right) e^{-\frac{1}{kT}(W - V_j p^j)}}{4\pi m_0^2 ckT\, K_2\left(\frac{m_0 c^2}{kT}\sqrt{1 - \frac{V^2}{c^2}}\right)}. \tag{8}$$

La fonction de distribution (8) vaut pour un gaz dont les vitesses d'agitation thermique et la vitesse moyenne sont quelconques. On notera que les effets relativistes dépendent non seulement de la température mais également de la masse propre d'une particule et de la vitesse moyenne du gaz.

Si l'on se place dans le référentiel propre ($V_j = 0$), on retrouve le résultat de Jüttner [10] mais en sachant qu'il n'est valable que dans K_0. Pour un gaz froid $\left(kT/m_0 c^2 \sqrt{1 - (v^2/c^2)}\right.$ très petit devant l'unité$\left.\right)$ considéré dans un référentiel galiléen K(V/c quelconque), nous avons, en utilisant jusqu'au premier ordre le développement asymptotique de $K_2(r)$:

$$f = \frac{n\left(1 - \frac{V^2}{c^2}\right)^{\frac{5}{4}}}{(2\pi m_0 kT)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{1}{kT}\left(W - V_j p^j - m_0 c^2\sqrt{1 - \frac{V^2}{c^2}}\right)}. \tag{9}$$

Enfin, si dans (9) on suppose tous les V_j, soit nuls, soit seulement négligeables devant c, on retrouve la loi de Maxwell-Boltzmann pour un gaz au repos ou en mouvement d'ensemble.

(*) Séance du 14 juin 1965.

(1) P. C. Clemmow et A. J. Willson, *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, 53, 1957, p. 222.
(2) S. T. Beliaev et G. I. Budker, *Sov. Phys. Doklady*, 1, 1956, p. 218.
(3) J. L. Synge, *The relativistic gas*, North-Hol. Publ. Comp., Amsterdam, 1957.
(4) W. Israël, *J. Math. Phys.*, 4, n° 9, 1963, p. 1163.
(5) Yu. L. Klimentovich, *Soviet Phys. J. E. T. P.*, 37 (10), n° 3, 1960.
(6) B. Kursunoglu, *Nucl. Fusion*, 1, 1961, p. 213.
(7) *Voir* par exemple R. C. Tolman, *The principles of Statistical Mechanics*, Oxford University Press, 1955, p. 78-80.
(8) R. C. Tolman, *Phil. Mag.*, 28, 1914, p. 583.
(9) L. de Broglie, *La thermodynamique de la particule isolée*, Gauthier-Villars, Paris, 1964, p. 46.
(10) F. Jüttner, *Ann. Physik*, 34, 1911, p. 856.

(Laboratoire Joliot-Curie de Physique nucléaire, Orsay, Seine-et-Oise et *Faculté des Sciences, Rabat, Maroc.)*

ÉLECTRONIQUE. — *Comportement en fonction du temps des transistors à effet de champ, à porte isolée.* Note (*) de MM. **Georges Giralt**, **Bernard André**, **Jean Simonne** et **Daniel Estève**, transmise par M. Léopold Escande.

Les mesures effectuées au Laboratoire de Génie électrique sur les transistors au silicium à structure plane et surface passivée [(1), (2)] ont mis en évidence des phénomènes transitoires réversibles s'étendant sur des périodes de l'ordre de 100 h.

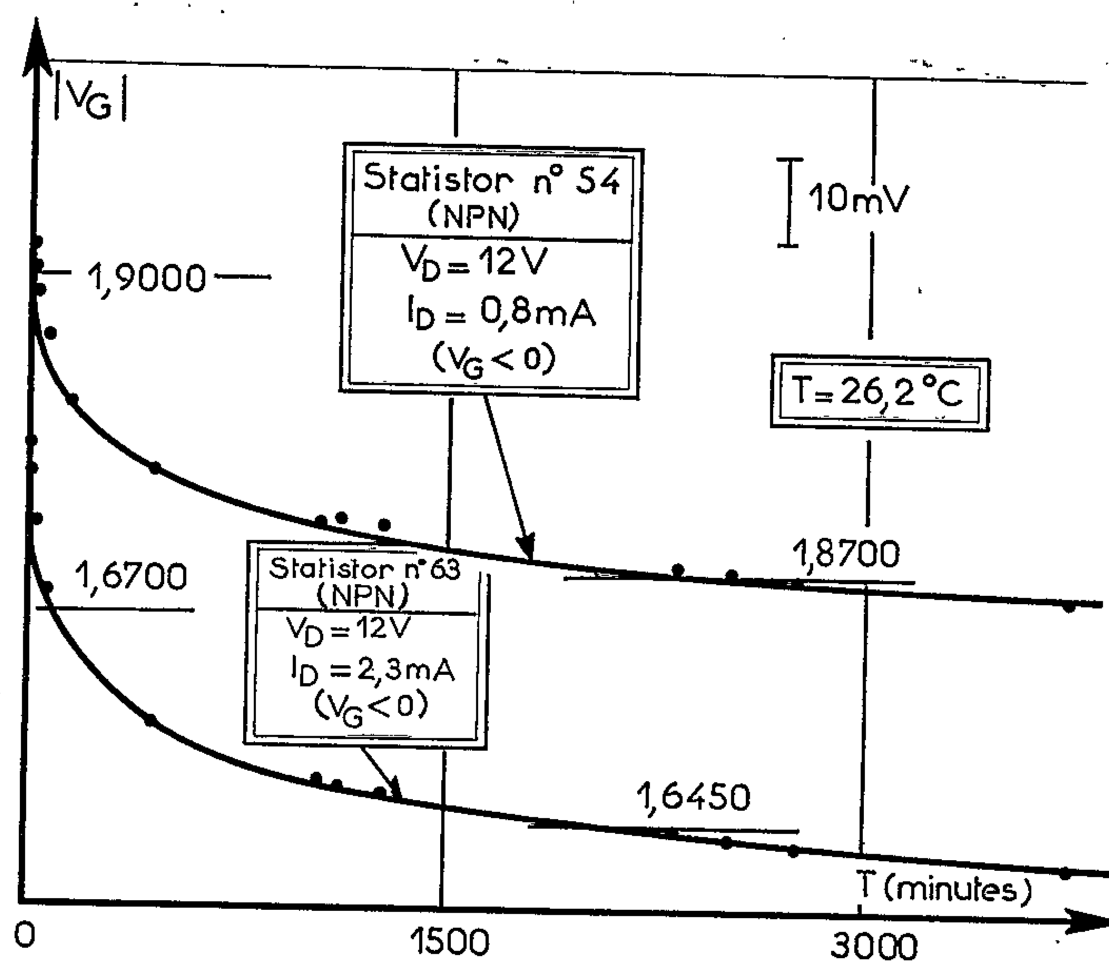


Fig. 1 *a*. — Dérive temporelle $V_G(t)$ à V_D = Cte et I_D = Cte.

L'étude de tels phénomènes, étendue aux transistors à effet de champ à porte isolée revêt un double intérêt :

— d'une part, elle fournit des renseignements sur la stabilité de ces composants et permet de ce fait l'établissement très précis de projets de circuits électroniques;

— d'autre part, elle donne directement accès aux phénomènes de surface auxquels est généralement attribuée la dérive temporelle des transistors à injection du type mentionné.

Nos expériences portent sur des composants de technologies différentes; les grandeurs électriques de sortie, courant drain I_D et tension drain V_D, sont maintenues constantes au moyen d'un amplificateur d'asservissement; le point de fonctionnement est choisi dans la zone de saturation des caractéristiques $I_D(V_D)$; nous avons mesuré la dérive globale ΔV_G de la tension de porte V_G.

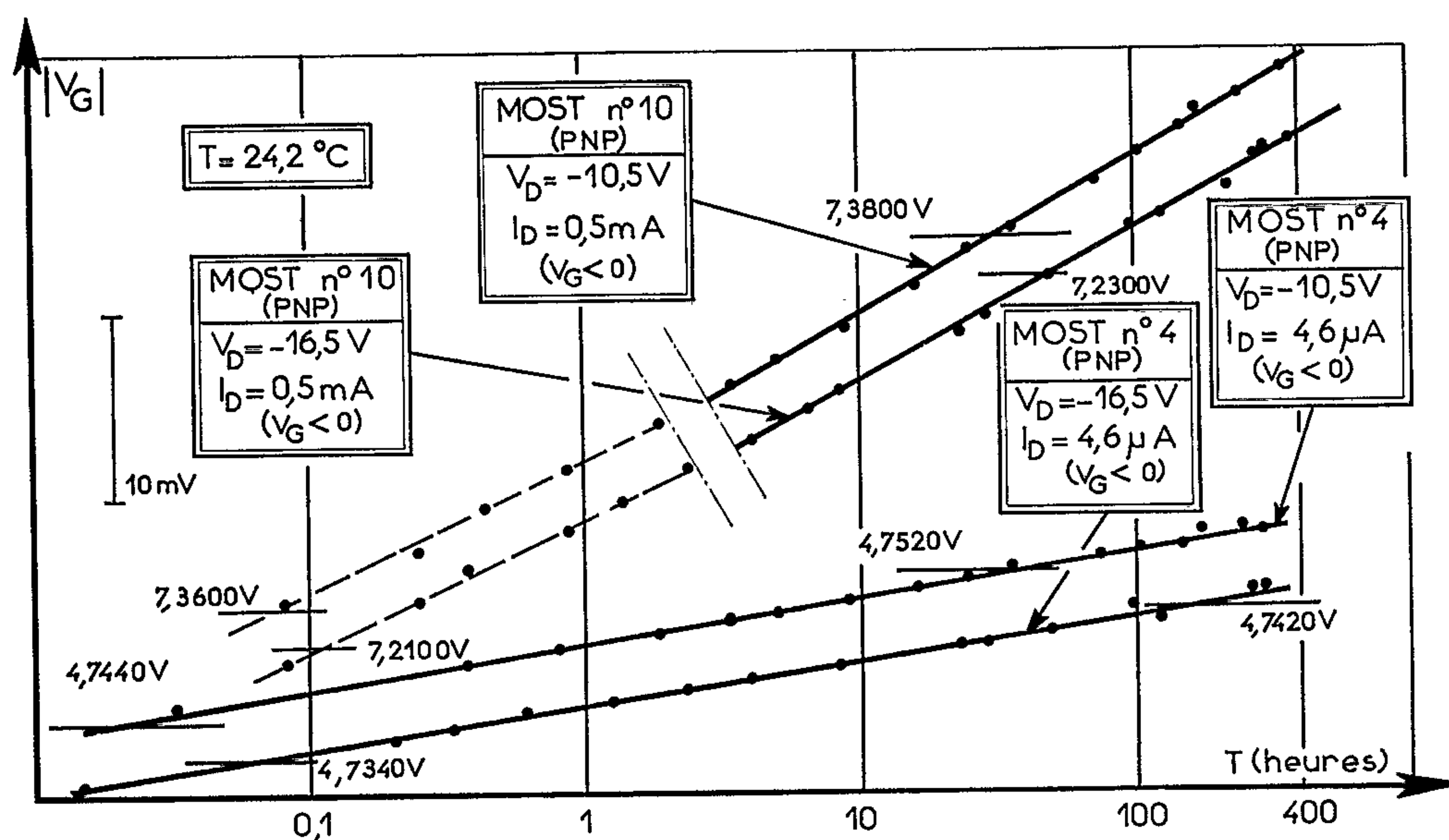


Fig. 1 *b*. — Dérive temporelle $V_G(t)$ à $V_D = Cte$ et $I_D = Cte$.

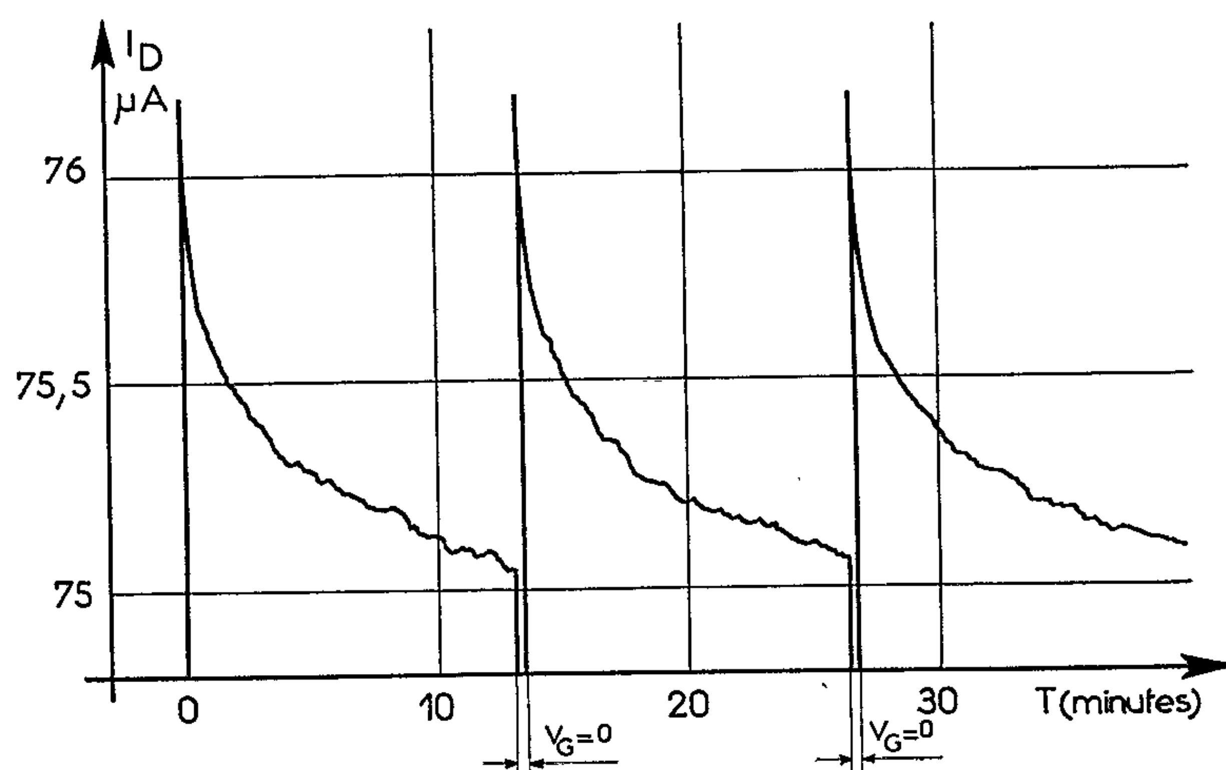


Fig. 2. — Reproductibilité de la dérive temporelle $I_D(t)$ à tension porte constante ($V_G = -5,2$ V).
(Le galvanomètre enregistreur est déconnecté quand $V_G = 0$.)

Les résultats obtenus mettent en valeur les phénomènes suivants :

— les dérives observées présentent toutes la même allure sur 200 h de fonctionnement (*fig.* 1 *a*); l'évolution en fonction du temps *t*, après quelques heures de fonctionnement, est bien décrite par une loi de la forme (*fig.* 1 *b*) :

$$\Delta V_G = K \log t;$$

cette évolution va dans le sens d'une diminution du courant drain;

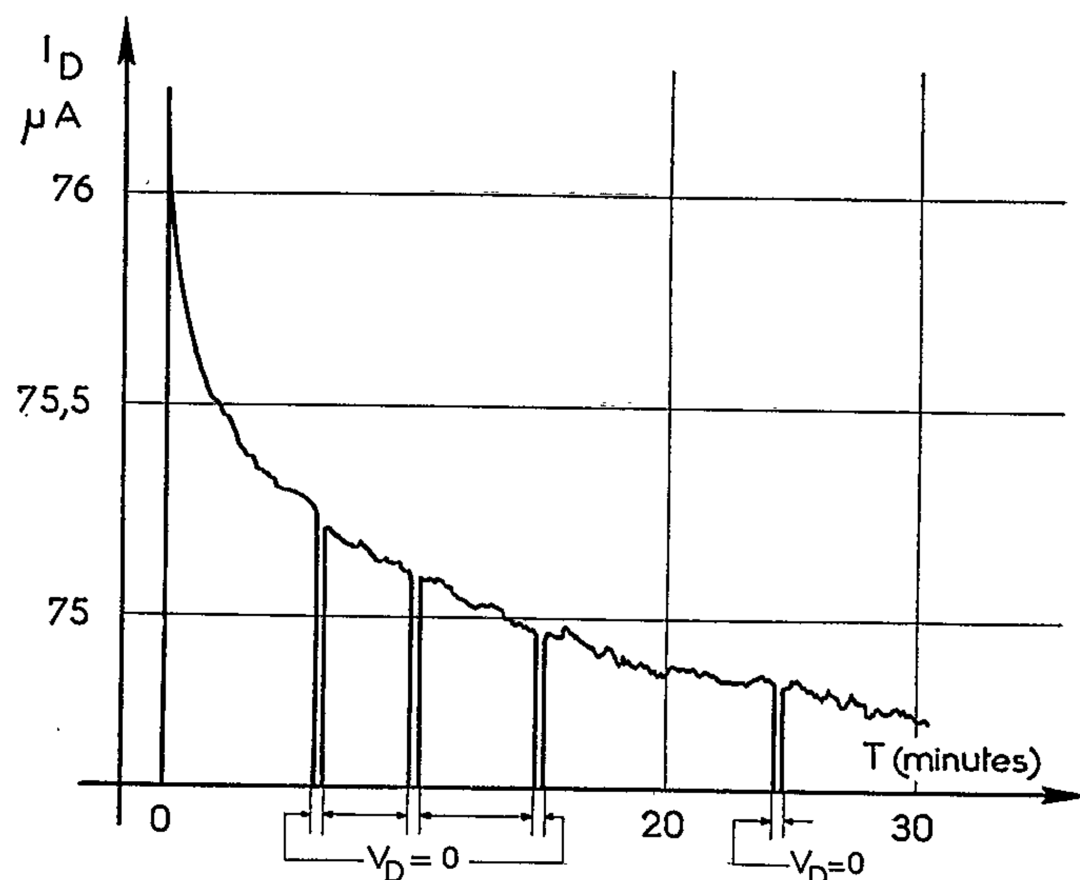


Fig. 3. — Influence des variations de la tension de drain V_D sur la dérive temporelle $I_D(t)$ à tension porte constante ($V_G = -5,2$ V). (Le galvanomètre enregistreur est déconnecté quand $V_D = 0$.)

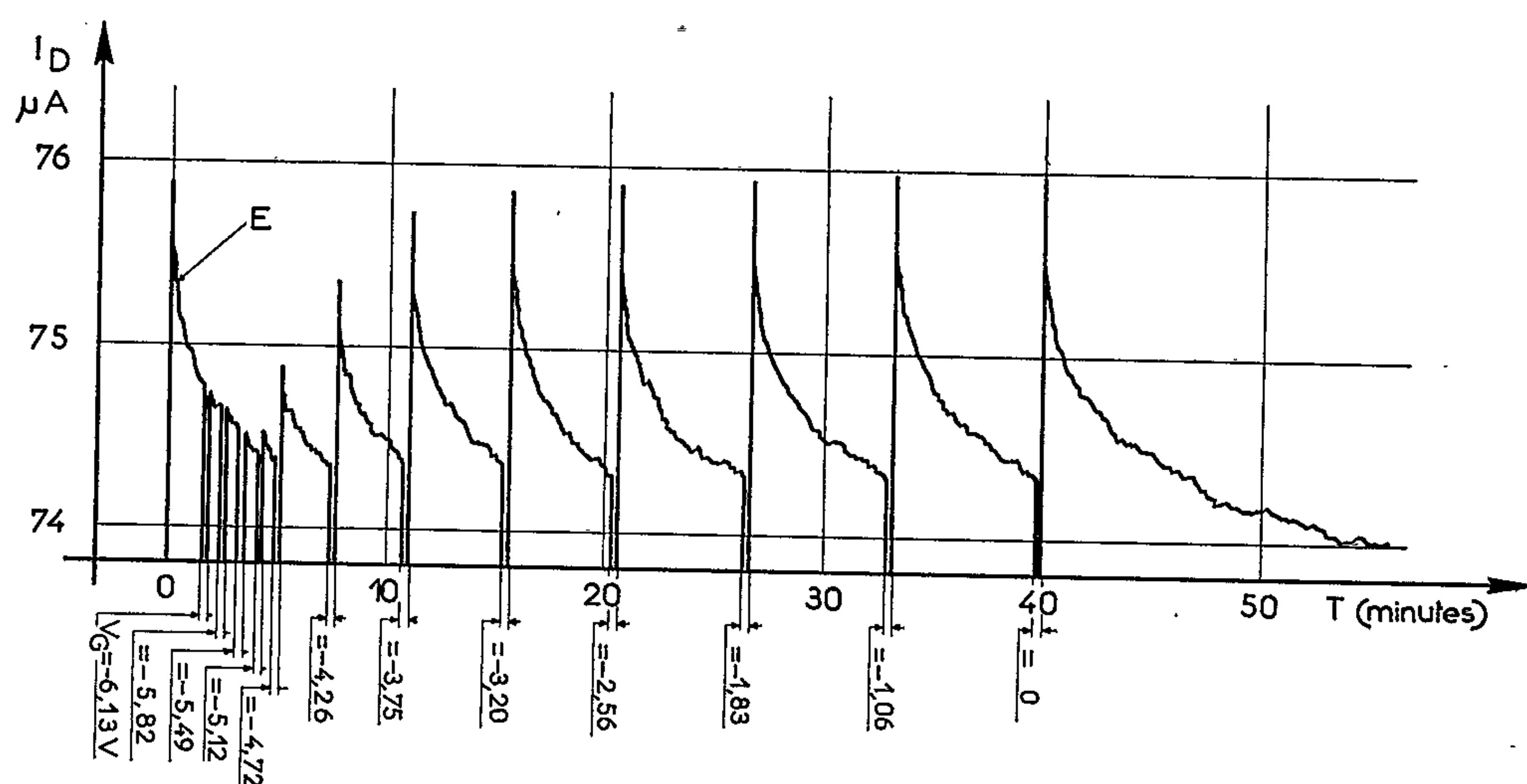


Fig. 4. — Influence des variations de la tension de porte V_G sur la dérive temporelle $I_D(t)$ à tension porte constante ($V_G = -6,4$ V). (Le galvanomètre enregistreur est déconnecté quand $V_G = -6,13$; $-5,82$, ..., 0 V.)

— le phénomène de réversibilité mis en évidence sur les transistors à structure plane représente ici un caractère très particulier. En effet, il n'y a pas de phénomène de vieillissement appréciable et, après un arrêt très bref de fonctionnement, le régime transitoire déjà observé se reproduit entièrement (*fig.* 2). Ce processus a lieu dans des conditions sensiblement identiques même après plusieurs jours de fonctionnement permanent.

Afin d'étudier ce mécanisme particulier, des essais conduits parallèlement montrent qu'il n'est pas nécessaire, pour reproduire le phénomène de dérive, de supprimer la polarisation du composant, mais qu'il suffit simplement d'appliquer sur la porte une excitation, même très brève, qui bloque le courant drain en supprimant le canal de conduction à l'interface diélectrique-substrat (*fig.* 4). De plus, d'autres essais montrent que la polarisation de drain (I_D, V_D) n'est pas un des paramètres essentiels à considérer : en effet, le fait, par exemple, de porter le drain au potentiel de référence (électrode source) n'intervient pas dans le caractère évolutif de la tension de porte (*fig.* 3).

Les recherches que nous venons de décrire dans les conditions d'expérience précisées, permettent donc dès maintenant, d'éliminer un certain nombre de mécanismes de dérive intéressant uniquement le diélectrique d'entrée : courant de polarisation lente, conductibilité de surface, etc. Elles suggèrent la possibilité d'un processus physique au niveau de la jonction substrat-drain-diélectrique susceptible de prendre naissance en même temps que le canal de conduction.

Des expériences en cours actuellement au Laboratoire de Génie électrique tendent à mettre en valeur les causes essentielles de ce type particulier de dérive temporelle.

Ces recherches sont effectuées dans le cadre de l'Action concertée « Électronique » (Commission Fiabilité) de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique.

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) J. Lagasse, G. Giralt et R. Prajoux, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3197.

(2) R. Prajoux, *Thèse de Docteur-Ingénieur*, Toulouse, 5 avril 1965.

(*Laboratoire de Génie électrique,*
2, rue Camichel, Toulouse, Haute-Garonne.)

SPECTROSCOPIE. — *Une méthode de détermination des constantes optiques dans l'ultraviolet extrême.* Note (*) de MM. **Guy Stephan**, **Jean-Claude Lemonnier** et Mme **Simone Robin**, présentée par M. Alfred Kastler.

Description d'une méthode permettant de déterminer les constantes optiques à partir de la mesure de pouvoirs réflecteurs et de l'état de polarisation de la lumière incidente. Quelques résultats sont donnés pour l'ultraviolet extrême et sont en bon accord avec ceux trouvés par d'autres méthodes.

L'absorption étant généralement importante dans le domaine spectral 100-1000 Å, la plupart des méthodes de détermination des constantes optiques (n, indice de réfraction; k, indice d'absorption) sont basées sur la mesure des pouvoirs réflecteurs ([1]). D'autre part, les monochromateurs à réseaux concaves en incidence tangentielle utilisés dans ce domaine donnent à la fente de sortie une lumière fortement polarisée. Il est possible de tirer parti de cet état de polarisation pour déterminer les constantes optiques. (La méthode est évidemment valable pour toute autre région spectrale.)

On sait que la réflectivité R est donnée selon la formule classique de Fresnel, par :

$$R = \frac{1}{a^2+b^2}\left\{\left[\frac{(\alpha-\sin\varphi\,\mathrm{tg}\varphi)^2+\beta^2}{(\alpha+\sin\varphi\,\mathrm{tg}\varphi)^2+\beta^2}\right]a^2+b^2\right\}\left[\frac{(\alpha-\cos\varphi)^2+\beta^2}{(\alpha+\cos\varphi)^2+\beta^2}\right]$$

pour une lumière polarisée elliptiquement, a et b étant respectivement les amplitudes des projections sur le plan d'incidence et sur la normale à ce plan du vecteur électrique E; α et β sont des constantes définies par

$$\alpha^2-\beta^2=n^2-k^2-\sin^2\varphi \qquad \text{et} \qquad \alpha\beta=nk,$$

φ est l'angle d'incidence.

On appelle $T=(a^2-b^2)/(a^2+b^2)$ le taux de polarisation de la lumière monochromatique émergeant à la fente de sortie du monochromateur. Si l'on pose

$$p=\frac{(\alpha-\sin\varphi\,\mathrm{tg}\varphi)^2+\beta^2}{(\alpha+\sin\varphi\,\mathrm{tg}\varphi)^2+\beta^2} \qquad \text{et} \qquad q=\frac{(\alpha-\cos\varphi)^2+\beta^2}{(\alpha+\cos\varphi)^2+\beta^2},$$

R s'écrit

$$R=\frac{q}{2}[p(1+T)+1-T].$$

Si l'on fait tourner de $\pi/2$ l'échantillon autour du rayon incident, ceci revient à permuter les amplitudes a et b. On obtient alors pour les deux positions rectangulaires :

$$R_{(0)}=\frac{q}{2}[p(1+T)+1-T],$$

$$R_{\left(0+\frac{\pi}{2}\right)}=\frac{q}{2}[p(1-T)+1+T].$$

Dans le cas de l'incidence $\varphi = 45^{\rm o}$,

$$p = q = -0{,}5 + \left[\frac{1}{4} + \left(R_{(\theta)} + R_{\left(\theta+\frac{\pi}{2}\right)}\right)\right]^{\frac{1}{2}}$$

et l'on obtient facilement le taux de polarisation T du faisceau émergent comme cela a été déjà signalé [(1), (2)]

$$T = \left[R_{(\theta)} - R_{\left(\theta+\frac{\pi}{2}\right)}\right]\left[p(p-1)\right]^{-1}.$$

D'autre part, pour une autre incidence, le système d'équations à deux inconnues permet de calculer p et q, d'où α et β et enfin n et k.

On a

$$p = \frac{R_{\left(\theta+\frac{\pi}{2}\right)} - R_{(\theta)} - T\left(R_{(\theta)} R +_{\left(\theta+\frac{\pi}{2}\right)}\right)}{R_{(\theta)} - R_{\left(\theta+\frac{\pi}{2}\right)} - T\left(R_{(\theta)} + R_{\left(\theta+\frac{\pi}{2}\right)}\right)}$$

et

$$q = \frac{R_{\left(\theta+\frac{\pi}{2}\right)} - R_{(\theta)} + T\left(R_{(\theta)} + R_{\left(\theta+\frac{\pi}{2}\right)}\right)}{2T}.$$

Il est à noter que les pouvoirs réflecteurs intervenant par leur différence, plus celle-ci sera grande, meilleure sera la précision sur p et q. On a donc intérêt à effectuer des mesures avec un angle φ le plus grand possible. Nous avons pris $\varphi = 60^{\rm o}$; on peut alors effectuer le calcul dans l'ordre suivant :

$$\alpha = \frac{pq + 1 - p - q}{2p - 2q - pq + 1},$$

puis

$$\beta = \left[\alpha\frac{q+1}{1-q} - \alpha^2 - \frac{1}{4}\right]^{\frac{1}{2}}.$$

Étant donné que

$$n^2 - k^2 = \alpha^2 - \beta^2 + \frac{3}{4}, \qquad nk = \alpha\beta,$$

on obtient finalement

$$k^2 = \frac{\beta^2 - \alpha^2}{2} - \frac{3}{8} + \left[\left(\frac{\alpha^2 - \beta^2}{2} + \frac{3}{8}\right)^2 + \alpha^2\beta^2\right]^{\frac{1}{2}},$$

$$n = \frac{\alpha\beta}{k},$$

la valeur positive de k convenant seule.

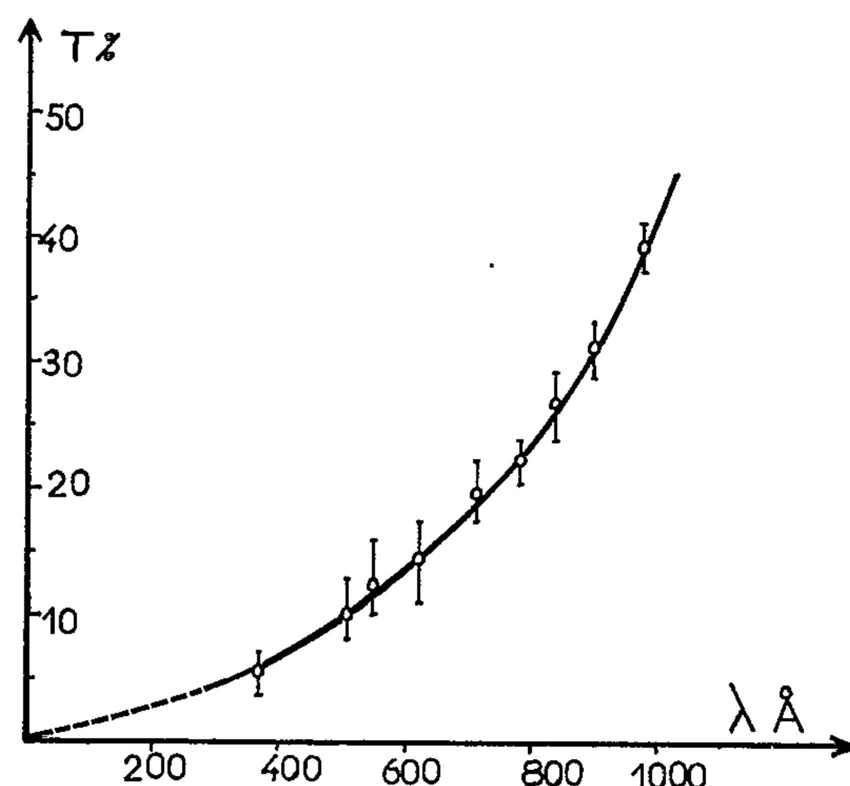
On peut aussi obtenir facilement le pouvoir polariseur (3)

$$P = \frac{1-p}{p+1}$$

du miroir échantillon.

Nous avons disposé pour effectuer nos mesures d'un monochromateur à vide, à réseau concave gravé sur verre de 3 m de rayon de courbure

et de 600 traits/mm, l'angle d'incidence étant de 82°. L'étendue spectrale couverte est de 100 à 1000 Å ([4]). La source utilisée est celle mise au point au laboratoire ([5]). Le faisceau lumineux à la sortie du monochromateur est partagé en deux parties par un diaphragme, réglable en ouverture et en inclinaison : la partie centrale tombe sur le photomultiplicateur de mesure placé dans le vide, soit directement, soit après réflexion sur l'échantillon à étudier; l'angle d'incidence pouvant alors varier de 18 à 65°. Les bords du faisceau frappent une couche épaisse de terphényl placée sur le diaphragme devant lequel se trouve le photomultiplicateur témoin servant à contrôler éventuellement les fluctuations de la source. Les courants de sortie des deux photomultiplicateurs sont enregistrés simultané-



ment par un potentiomètre M. E. C. I. à deux plumes. L'enceinte de mesure peut tourner autour du faisceau monochromatique de 0 à 360° de façon à modifier l'orientation du plan d'incidence pour obtenir R_0 et $R_{[(0+\pi/2)]}$.

Les premiers résultats sont relatifs à des couches d'environ 1100 Å d'épaisseur de palladium et d'argent (ces dernières sont évaporées directement dans l'enceinte de mesure et ne sont pas exposées à l'air avant les mesures) ainsi qu'à des échantillons cristallins. Nous avons mesuré les pouvoirs réflecteurs sous trois angles d'incidence (18, 45 et 60°) et pour deux positions perpendiculaires du plan d'incidence. On sait que le pouvoir réflecteur correspondant à la lumière naturelle serait $1/2\ (R_0 + R_{(0+\pi/2)})$.

La courbe représente le taux de polarisation T obtenu pour notre réseau. De la précision de cette courbe dépend beaucoup celle de n et k, c'est pourquoi nous avons effectué un grand nombre de mesures : chaque point est la moyenne d'une trentaine de valeurs expérimentales obtenues avec divers échantillons métalliques et cristallins. Les traits verticaux représentent la dispersion des résultats.

A partir de ce taux de polarisation et par la méthode indiquée ci-dessus nous avons calculé (à l'aide d'un ordinateur I. B. M. 1620) les constantes optiques n et k pour diverses couches d'argent et de palladium et pour divers cristaux, notamment le corindon. Le tableau représente les valeurs de n et k pour quatre longueurs d'onde; n' et k' sont les résultats obtenus pour les mêmes couches par les méthodes de Tousey et de Kramers-Kronig ([1]). Des résultats plus complets seront publiés prochainement.

λ (Å).	Constantes optiques.	Ag.	Pd.	Corindon taillé ⊥ à l'axe.
975...	n	1,21	1,27	1,50
	k	0,60	0,59	0,78
	n'	1,23	1,22	1,48
	k'	0,60	0,60	0,75
784...	n	1,15	1,20	1,21
	k	0,66	0,69	0,72
	n'	1,04	1,14	1,23
	k'	0,58	0,68	0,68
550...	n	1,0	1,05	0,82
	k	0,62	0,69	0,51
	n'	0,93	1,0	1,1
	k'	0,50	0,68	0,60
373...	n	0,84	0,83	0,85
	k	0,33	0,30	0,20
	n'	0,87	0,91	0,99
	k'	0,30	0,34	0,25

(*) Séance du 21 juin 1965.

([1]) G. Hass, *Physics of thin films*, Academic Press, New-York (R. P. Madden), 1, 1963, p. 141.
([2]) Mme S. Robin, *Rev. Opt.*, 33, 1954, p. 193.
([3]) H. Damany, *Rev. Opt.*, 44, 1965, p. 1.
([4]) J. Romand et B. Vodar, *Optica Acta*, 9, 1962, p. 371.
([5]) M. Morlais et S. Robin, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1489.

(*Laboratoire de Spectroscopie, Faculté des Sciences de Rennes, 1, quai Dujardin, Ille-et-Vilaine.*)

PHYSIQUE ATOMIQUE. — *Relaxation d'atomes de rubidium sur des parois enduites de paraffine. Effet de la température des parois.* Note (*) de Mme **Marie-Anne Bouchiat** et M. **Jean Brossel**, présentée par M. Alfred Kastler.

L'influence de la température θ_1 des parois sur le temps de relaxation T_1 de $\langle S_z \rangle$ a été étudiée pour ^{87}Rb et des parois enduites de paraffine. Elle met en évidence deux processus de désorientation très différents : l'effet d'une interaction magnétique faible prédomine au-dessous de 60°C, l'absorption des atomes par l'enduit au-dessus de 60°C. Le premier processus se traduit par un allongement de T_1 et le second par un raccourcissement de T_1 quand θ_1 croît.

Le but de la présente Note est de décrire certains aspects de la relaxation de la polarisation électronique longitudinale moyenne $\langle S_z \rangle$ de la vapeur de rubidium lors des collisions sur des parois de paraffines saturées $(CH_2)_n$. Les caractères essentiels de cette relaxation ont été décrits par ailleurs et analysés en détail sur le plan théorique ([1]). L'aspect plus particulier qui nous intéresse ici est celui de l'influence de la température θ_1 de la paroi sur le temps de relaxation T_1. Cet effet est illustré sur la figure relative à ^{87}Rb et à un enduit de polythène hydrogéné ($1/T_1$ est porté en coordonnées semi-logarithmiques; les abscisses sont proportionnelles à l'inverse de θ_1 exprimé en degrés Kelvin). On obtient sensiblement une droite entre 20 et 60°C (T_1 *s'allonge* de 50 % entre ces températures), puis la courbe présente un minimum et devient rapidement croissante au-dessus de 70°C où T_1 décroît très vite. Il est clair que deux phénomènes antagonistes sont simultanément présents, dont nous désirons analyser l'origine.

Les cellules sont sphériques de 6 cm de diamètre, le vide est maintenu par un « getter » relié à la cellule par un capillaire C_2 (Ø 1,8 mm), la réserve de rubidium métal est dans un queusot maintenu à la température θ_2 ($\theta_2 < \theta_1$ pour éviter toute contamination des parois) réuni à la cellule par le capillaire C_1 (Ø 1,2 mm). L'expérience montre que la tension de vapeur dans la cellule est bien contrôlée, *de façon réversible*, par θ_2 et est indépendante de θ_1 (20°C < θ_1 < 80°C).

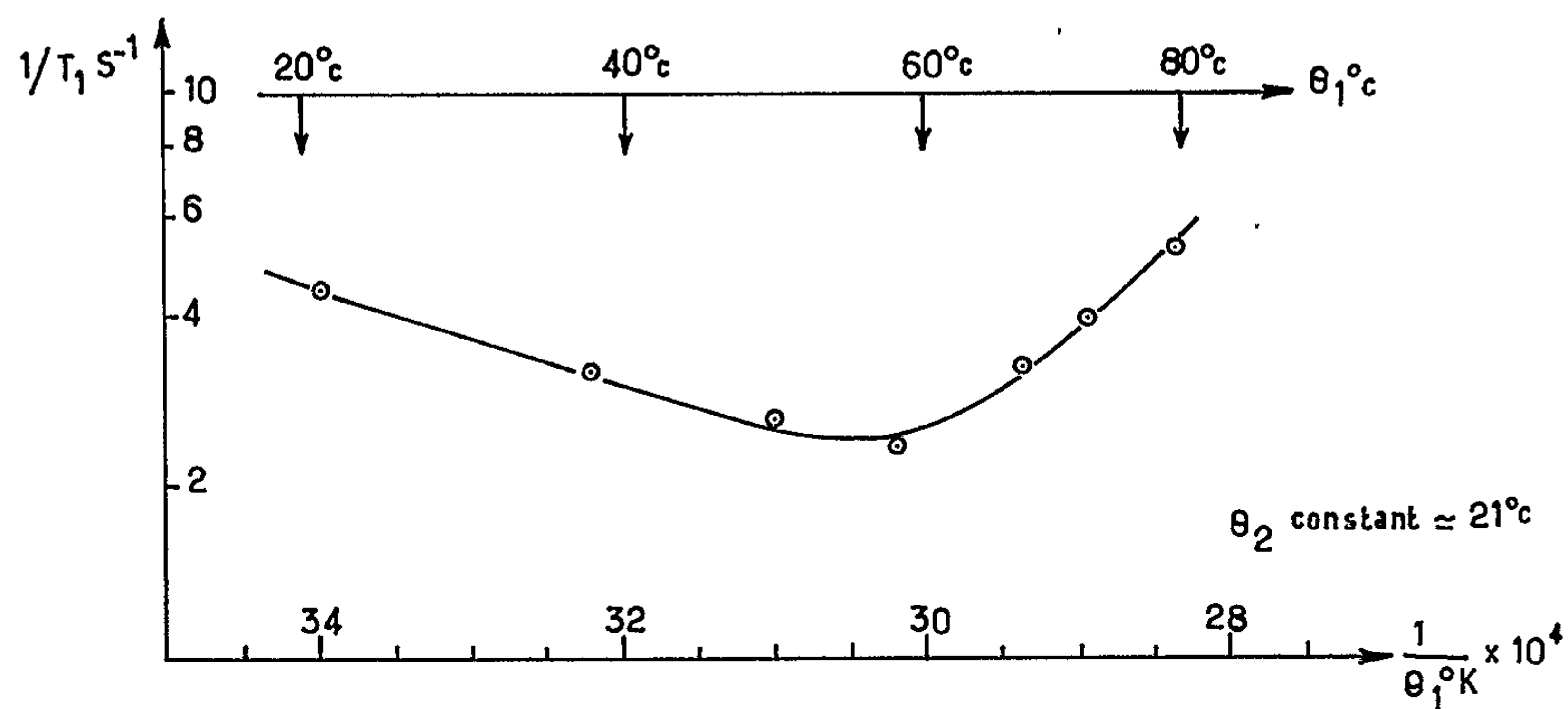
Plusieurs processus participent à l'élaboration du temps de relaxation T_1.

a. Du fait de l'existence de surfaces métalliques désorientatrices dans le queusot et le getter, un atome de rubidium perd son orientation chaque fois qu'il quitte la cellule par C_1 ou C_2; toute observable, en particulier $\langle S_z \rangle$, acquiert de ce fait une *durée de vie* $\bar{t}$: venant du réservoir, il faut en moyenne $\bar{t}$ secondes pour que l'atome traverse à nouveau C_1 ou C_2. $\bar{t}$ peut être évalué théoriquement, et expérimentalement en multipliant l'importance de l'effet par l'emploi d'une cellule à queusots multiples. On trouve ([1])

$\bar{t} \sim 3$ s et $\bar{t} \gg T_1$. Cet « effet queusot » dépend très peu de θ_1, étant données les faibles excursions de température explorées.

b. D'autres mécanismes existent qui font disparaître les atomes de rubidium de la phase vapeur et leur confèrent ainsi *une durée de vie* T_0. Il s'agit sans doute de réactions chimiques avec des impuretés dans la paraffine ou d'une diffusion de rubidium à travers l'enduit jusqu'au verre sous-jacent. On fait en effet les observations suivantes :

α. *Comportement initial des cellules* : Une cellule *non contaminée* ne se remplit de vapeur de rubidium (à la température ordinaire) *que plusieurs jours* après le scellement. Au début, la vitesse de disparition des atomes dans l'enduit est beaucoup plus grande que celle du remplissage par C_1, puis la réactivité de l'enduit diminue, les deux effets s'équilibrent et la cellule finit par se remplir. Cette « saturation » de l'enduit est *grandement accélérée à température élevée* ($\theta_1 \sim 80°$) et à forte tension de vapeur ($\theta_2 \sim 70°$).



Aussi, nous traitons systématiquement les enduits de cette manière, et ils présentent alors des propriétés reproductibles, stables au cours du temps, et réversibles, si θ_1 reste inférieur à 80°.

β. Cependant, *la tension de vapeur dans les cellules ainsi traitées reste toujours inférieure à la tension de vapeur saturante, à la température* θ_2. Si $20° < \theta_1 < 40°$, le rapport est 1,2 : les enduits ne sont *jamais totalement* saturés par le traitement ci-dessus, ou bien la réactivité du verre peut se manifester malgré l'enduit, mais elle est considérablement atténuée. Ainsi, dans les limites de températures précédentes, T_0 est cinq fois plus long que le temps de remplissage par C_1, soit $T_0 \sim 50$ s ; par suite $T_0 \gg T_1$: la réactivité chimique et ses variations avec la température n'affectent pas la relaxation dans cette zone. Mais on trouve que T_0 décroît très vite quand θ_1 croît et si $\theta_1 > 80°$C, le défaut de tension de vapeur devient considérable (la cellule ne se remplit plus) et T_0 tend vers T_1 : *la relaxation*

est alors dominée par le processus de réactivité chimique de l'enduit et devient de plus en plus rapide quand θ_1 *croît.* On a, dans ce cas,

$$\frac{1}{T_0} = A\, e^{-\frac{E_0}{k\theta_1}}, \tag{1}$$

E_0 étant l'énergie d'activation; l'expérience indique en effet que le temps de séjour τ_s de l'atome de rubidium sur la paroi (4.10^{-10} s) est assez long pour que l'équilibre thermique s'établisse au cours d'une collision. L'équation (1) explique la partie montante de la courbe au-dessus de 60°C; elle permet la détermination de E_0, mais les résultats obtenus sont sujets à une certaine dispersion et dépendent de l'origine et de la nature de la paraffine utilisée. Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par Berg et coll. [2] dans l'étude de l'influence de θ_1 (entre 0 et 100°C) sur la relaxation de l'hydrogène atomique sur des parois diverses : les processus de réactivité chimique jouent alors un grand rôle et l'on observe bien que $1/T_1$ croît avec θ_1, selon une loi du type (1).

c. T_1 dépend enfin d'un troisième processus : celui où *le spin* $\vec{S}$ *de l'atome de rubidium, adsorbé pendant le temps* τ_s *sur la paroi, est soumis au hamiltonien aléatoire* $\mathcal{H}_1(t)$ (de temps de corrélation τ_c) satisfaisant à la condition $|\mathcal{H}_1^2|\tau_c^2 \ll 1$. Tous les temps de relaxation T^k associés aux diverses observables sont de la forme

$$\frac{1}{T^k} = \tau_s \tau_c a_k. \tag{2}$$

Ce dernier processus est prédominant à température ordinaire pour ^{87}Rb et ^{85}Rb sur des enduits $(CH_2)_n$ et $(CD_2)_n$. On sait en outre [1] que deux interactions — de type « magnétique » — sont simultanément présentes : l'interaction dipole-dipole entre $\vec{S}$ et les spins nucléaires $\vec{K}$ de l'enduit ($\tau_{c_1} = 4.10^{-10}$ s) et une deuxième ($\tau_{c_2} \sim 3.10^{-12}$ s) qui est sans doute l'interaction spin-orbite. Les variations de T^k en fonction de θ_1 reflètent celles de τ_s, τ_c et a_k. Tenant compte des valeurs indiquées des paramètres τ_{c_1}, τ_{c_2}, on trouve [1] que, pour ^{87}Rb, a_k est pratiquement indépendant de la température pour les deux interactions. Les variations de τ_s avec θ_1 sont décrites par

$$\tau_s = \tau_0\, e^{\frac{E_a}{k\theta_1}}; \tag{3}$$

$\tau_0 \sim 10^{-12}$ s est un temps de rebondissement élastique et E_a l'*énergie d'adsorption*; les variations décrites par (1) et (3) se font en sens inverse : *les temps de séjour sont d'autant plus courts — et la relaxation plus lente — que* θ_1 *est plus élevée.* C'est le caractère observé *entre* 20 *et* 60°C sur la figure 1 (partie descendante de la courbe); il se retrouvera chaque fois que le processus (*c*) analysé ici est dominant. Toutes les paraffines étudiées (et les enduits de silicones) ont ce comportement (qui est sans doute masqué, dans les expériences de Berg, par la grande réactivité de l'hydrogène atomique entre 0 et 100°C).

Les variations de τ_c avec la température dépendent beaucoup de l'interaction. Pour l'interaction spin-orbite, τ_{c_2} est déterminé par les périodes de vibration thermique — et ne change pratiquement pas dans le domaine de θ_1 étudié. Il n'en est pas ainsi pour l'interaction dipole-dipole : τ_{c_1} est déterminé par le temps de séjour en un site de la paroi, τ'_s, qui est donné par une formule du type (3)

$$\tau'_s = \tau'_0 \, e^{\frac{\Delta E_a}{k\theta_1}}$$

(l'énergie d'adsorption E_a varie sur la paroi à l'échelle atomique et ΔE_a mesure ses variations d'un site au site voisin. L'atome est susceptible de migrer et de sauter d'un site à l'autre quand son énergie cinétique est de l'ordre de ΔE_a). L'effet actuel ne fait qu'accentuer celui lié à τ_s décrit plus haut.

De la pente de la figure (entre 20-60° C) on peut déduire E_a dans la mesure où $\tau_c(\theta_1)$ est connue. Dans les hypothèses extrêmes décrites ci-dessus, prenant $\Delta E \lesssim E_a$, on trouve $0{,}08 < E_a < 0{,}12$ eV. Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu par Brewer [3] qui a étudié les déplacements de fréquence δ de la transition hyperfine de ^{87}Rb dus aux collisions sur des enduits $(CH_2)_n$. La courbe $\delta(\theta_1)$ est très semblable à celle de la figure. Mais, dans ce cas, δ est déterminé par le seul τ_s. Brewer obtient ainsi $E_a = 0{,}1$ eV; l'accord est donc satisfaisant.

Nos mesures ne donnent pas d'indications sur le comportement de τ_s *au-dessus de* 60° C (puisque la réactivité chimique est grande). Par contre, celles de Brewer indiquent que τ_s s'allonge. Au-dessus de 60° C, nos résultats et ceux de Brewer s'expliquent en faisant l'hypothèse d'une disparition des atomes dans l'enduit s'accompagnant d'une modification de sa structure. Des phénomènes de ce type ont été souvent décrits [4] : l'atome adsorbé exerce sur l'adsorbant une force suffisante pour élargir les pores et les interstices entre les molécules accroissant ainsi la surface disponible pour l'adsorption.

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) M. A. Bouchiat et J. Brossel, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3650 et 3828; M. A. Bouchiat, *Thèse*, Paris, 1964.

(2) H. C. Berg, *Phys. Rev.*, 137 A, 1965, p. 1621; D. Kleppner, H. M. Goldenberg et N. F. Ramsey, *Phys. Rev.*, 126, 1962, p. 603.

(3) R. G. Brewer, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 3015.

(4) J. H. De Boer, *The Dynamical Character of Adsorption*, Oxford Clarendon Press, 1953.

(*Laboratoire de Physique de l'École Normale supérieure 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE. — *Émission stimulée de nouvelles transitions infrarouges de l'hélium et du néon.* Note (*) de MM. **Jean Brochard** et **Sylvain Liberman**, présentée par M. Alfred Kastler.

De nouvelles transitions stimulées ont été observées pour le néon et l'hélium au moyen d'une cavité laser de 6 m.

Nous donnons ci-dessous les longueurs d'onde de 29 transitions nouvelles observées dans la région 2,5-8,5 μ, à l'aide d'un laser à gaz de 6 m dont les caractéristiques essentielles sont les suivantes : la colonne lumineuse de 5 m de longueur utile est excitée en courant continu ($i < 300$ mA) dans un tube en pyrex de 15 mm de diamètre. Tous les mètres une prise latérale aboutit à une électrode d'aluminium refroidie par courant d'air; le tube est ainsi divisé en cinq sections de 1 m alimentées en parallèle à travers des résistances convenables associées à chaque électrode.

La cavité est une cavité confocale fermée par deux miroirs externes sphériques (R = 6 m) dorés et opaques. Le tube est limité par des glaces de fluorine sous incidence brewstérienne (pour $\lambda = 5$ μ). L'énergie nécessaire aux observations est prélevée par réflexion vitreuse sur une glace auxiliaire en fluorine ayant pour plan d'incidence celui des glaces de sortie; l'angle d'incidence est variable mais en général voisin de 63°. L'espace compris entre chaque glace de sortie et le miroir correspondant est clos et rempli d'azote sec de façon à éviter l'absorption par l'air atmosphérique.

Des transitions nouvelles ont été observées dans divers gaz, mais jusqu'ici les longueurs d'onde n'ont été mesurées avec une précision acceptable que pour les raies du néon et une raie de l'hélium.

Dans l'hélium pur nous n'avons observé qu'une seule raie à $\lambda = 4,6059$ μ, longueur d'onde qui correspond bien à la transition $5\,^1S - 4\,^1P$ ($\lambda_{\text{théor}} = 4,6065$ μ). Cette raie, assez forte (classe 3 ci-dessous) peut être observée dans l'hélium pur à basse pression ($p < 0,35$ torr); l'adjonction d'un peu de néon (10 %) ne modifie pas sensiblement son intensité, par contre certaines impuretés en très petite quantité bloquent complètement l'émission stimulée.

Nous n'avons jamais observé les deux transitions stimulées de l'hélium précédemment connues [(1), (2)]; les conditions d'observation de l'une d'entre elles (2) ne sont cependant pas très différentes des nôtres.

Les transitions que nous avons observées dans la région 2,5-8,5 μ sont consignées dans le tableau ci-dessous. Toutes les raies pour lesquelles nous donnons une longueur d'onde mesurée (colonne 1) sont nouvelles du moins à notre connaissance. Toutes les autres raies ont été observées et classées par W. L. Faust et coll. [(3), (4)], sauf la raie 4,2183 μ observée et classée

λ_{mes} (μ) (vide).	λ_{cal} (μ) (vide).	Ne pur. a.	Ne pur. b.	He-Ne. c.	He-Ne. d.	Classification.
	3,318 2	0	0	4	4	$5s\,[3/2]_1 \rightarrow 4p\,[5/2]_2$
	3,334 2	0	0	4	4	$5s'\,[1/2]_1 \rightarrow 4p'\,[3/2]_1$
3,351	3,352 0 3,351 0	0	0	1	1	$4p\,[1/2]_1 \rightarrow 4s'\,[1/2]_1$ $6d\,[1/2]_1 \rightarrow 5p\,[1/2]_0$
	3,392 2	0	0	5	5	$5s'\,[1/2]_1 \rightarrow 4p'\,[3/2]_2$
3,425	—	0	0	2	2	—
	3,448 1	0	0	3	3	$5s\,[3/2]_1 \rightarrow 4p\,[3/2]_1$
3,450	3,449 9	0	0	3	3	$5s'\,[1/2]_0 \rightarrow 4p'\,[1/2]_1$
3,479	3,479 0	0	0	3	3	$5s\,[3/2]_1 \rightarrow 4p\,[3/2]_2$
	3,584 5	0	0	4	4	$5s\,[3/2]_2 \rightarrow 4p\,[3/2]_2$
3,616	3,616 4	0	0	2	2	$9p\,[3/2]_1 \rightarrow 5d\,[5/2]_2$
—	3,774 6	0	0	4	0	$4p'\,[1/2]_0 \rightarrow 3d\,[3/2]_1$
3,806		0	0	2	0	
—	4,218 3	0	0	4	4	$5s'\,[1/2]_1 \rightarrow 4p'\,[1/2]_0$
4,247	—	0	0	3	2	—
4,605 9	4,606 5	(He pur)		0	3	$5s\ {}^1S \rightarrow 4p\ {}^1P$
5,103	—	0	3	0	0	—
5,170	5,171 0	3	3	0	0	$5d'\,[5/2]_2 \rightarrow 5p'\,[3/2]_1$
5,326	5,325 8 5,326 4	3	3	1	1	$5d\,[5/2]_2 \rightarrow 5p\,[3/2]_2$ $5d\,[3/2]_1 \rightarrow 5p\,[3/2]_1$
	5,404 8	4	4	4	4	$4p'\,[1/2]_0 \rightarrow 3d'\,[3/2]_1$
5,515		2	2	2	2	—
	5,666 7	4	4	3	1	$4p\,[1/2]_1 \rightarrow 3d\,[3/2]_1$
5,707	5,706 9	0	0	0	2	$5p'\,[1/2]_1 \rightarrow 5s'\,[1/2]_0$
5,779	5,777 4	4	4	1	1	$5p\,[5/2]_3 \rightarrow 5s\,[3/2]_2$
5,889	5,886 0	0	0	2	2	$5p'\,[3/2]_1 \rightarrow 5s'\,[1/2]_1$
5,960	5,958 0	0	0	3	3	$5p\,[5/2]_2 \rightarrow 5s\,[3/2]_1$
6,778	6,778 8	0	0	4	4	$6s\,[3/2]_2 \rightarrow 5p\,[1/2]_1$
6,888	6,888 4	0	0	2	2	$7d'\,[3/2]_1 \rightarrow 7p\,[1/2]_1$
6,987	6,987 6	4	4	3	3	$4p\,[3/2]_2 \rightarrow 3d\,[3/2]_2$
7,098	—	1	0	1	0	—
	7,322 8	0	0	3	2	$6s\,[3/2]_2 \rightarrow 5p\,[5/2]_3$
7,400	—	0	0	1	0	
	7,479 9	4	4	4	4	$4p\,[3/2]_2 \rightarrow 3d\,[5/2]_3$
7,570	7,569 5	0	0	1	1	$6d\,[1/2]_1 \rightarrow 5f\,[3/2]_2$
7,587	7,587 1	2	2	1	1	$6d\,[1/2]_0 \rightarrow 5f\,[3/2]_1$
	7,616 3	3	3	3	3	$4p\,[3/2]_1 \rightarrow 3d\,[5/2]_2$
	7,651 0	4	4	4	4	$4p\,[5/2]_2 \rightarrow 3d\,[7/2]_3$
	7,701 5	4	4	4	4	$4p'\,[3/2]_2 \rightarrow 3d'\,[5/2]_3$
	7,765 5	2	2	3	3	$4p'\,[1/2]_1 \rightarrow 3d'\,[3/2]_2$
7,809		1	1	3	3	—
—	7,836 8	0	0	2	2	$6s\,[3/2]_2 \rightarrow 5p\,[3/2]_2$
7,873	7,871 5	2	2	3	3	$8p\,[3/2]_2 \rightarrow 7s\,[3/2]_2$
7,944	7,942 8	0	0	2	2	$8p\,[5/2]_2 \rightarrow 7s\,[3/2]_2$
7,982	7,984 6	0	0	2	2	$8s'\,[1/2]_1 \rightarrow 7p\,[1/2]_1$
	8,008 8	3	3	3	3	$4p'\,[3/2]_1 \rightarrow 3d'\,[5/2]_2$
	8,062 1	4	4	4	4	$4p\,[5/2]_3 \rightarrow 3d\,[7/2]_4$
8,116	—	2	2	2	2	
8,173	8,173 5	2	2	2	2	$4p\,[5/2]_3 \rightarrow 3d\,[3/2]_2$

par H. Brunet, P. Laures ([5]). Nous avons utilisé ces raies, soit pour l'étalonnage en longueur d'onde, soit pour le contrôle de cet étalonnage.

Les longueurs d'ondes théoriques sont déduites des valeurs des énergies des niveaux données par C. E. Moore ([6]). La colonne 3 du tableau précise les conditions d'observation et l'intensité : celle-ci est donnée par quatre chiffres relatifs à quatre conditions de fonctionnement typique :

— a et b : Ne pur; a pour $p \simeq 0{,}5$ à $0{,}6$ torr; b pour $p \simeq 0{,}3$ torr;

— c et d : mélange He (80 à 90 %)-Ne (20 à 10 %); c pour $p_{tot} \simeq 0{,}5$ torr; d pour $p_{tot} \simeq 0{,}3$ torr.

Les chiffres 1 à 5 correspondent à cinq classes d'intensité, le passage d'une classe à la suivante correspond grossièrement à un facteur 10; le chiffre 0 signifie évidemment que la raie n'est pas excitée. Les indications ne tiennent compte ni de la composition du mélange He-Ne, ni de l'intensité du courant, car ces deux paramètres ne sont pas critiques. Pour la plupart des raies observées l'intensité croît régulièrement avec le courant, seules quelques raies s'affaiblissent lorsque le courant croît, mais l'effet n'est pas très important et dépend des autres conditions.

En bon nombre, les raies nouvelles appartiennent aux mêmes groupes que des raies précédemment connues; quatre transitions nouvelles sont classées dans le groupe $5p$-$5s$ qui ne comprenait jusqu'ici qu'une raie connue ([3]). Nous n'avons pas pu observer certaines raies anciennement connues, et, en particulier, celles du groupe $4d$-$4p$. Dans ce cas il existe une interprétation assez plausible : dans les expériences de W. L. Faust et coll. [([3]), ([4])], les niveaux $4d$ sont peuplés par les transitions du groupe $5p$-$4d$, qui ne sont pas stimulées dans nos expériences par suite de l'utilisation de fenêtres en fluorine.

Pour 18 raies les risques d'erreur dans l'identification sont très faibles : en dehors de la transition proposée, la longueur d'onde mesurée n'est compatible qu'avec des transitions qui sont, soit interdites, soit issues de niveaux élevés. Pour deux raies l'identification est douteuse et nous proposons deux possibilités, la première paraissant la plus probable compte tenu de la marge d'erreur, de la hauteur des niveaux, des règles de sélection et des règles qualitatives relatives aux intensités. Huit transitions n'ont pas été identifiées : les transitions de Ne I compatibles avec les longueurs d'onde mesurées proviennent de niveaux élevés, ou sont sévèrement interdites.

(*) Séance du 14 juin 1965.

([1]) W. R. Bennet Jr., *Appl. Opt.*, Supp. 1, 1962, p. 24.
([2]) R. Cagnard, R. der Agobian, R. Échard et J. L. Otto, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1044.
([3]) W. L. Faust, R. A. Mc Farlane, C. N. K. Patel et C. G. B. Garrett, *Phys. Rev.*, 133, n° 6 A, 1964, p. 1476-1486.
([4]) *Applied Optics*, Supplement on *Chemical lasers*, 1965, p. 22-33.
([5]) H. Brunet et P. Laures, *Phys. Lett.*, 12, n° 2, 1964, p. 106.
([6]) C. E. Moore, Nat. Bur. Std (U. S.), Circ. n° 467.

(*Laboratoire Aimé Cotton, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Étude par spectrographie infrarouge des conformations des 1-halogénoalcanes dans les états condensés.* Note (*) de M. **Guy Martin**, présentée par M. René Lucas.

L'étude des spectres infrarouges des 1-halogénoalcanes vitrifiés par trempe brutale à la température de l'air liquide prouve que les isomères P_C et P_H existent dans le verre et le liquide surfondu. Au réchauffement, nous avons décelé la température moyenne de recristallisation T_R par la disparition de bandes attribuables à la structure P_H, notamment de la bande de valence C—X.

1. *Introduction.* — Nous avons déjà montré [(1), (2), (3)] que les monohalogéno alcanes normaux pouvaient vitrifier lors de trempes brutales depuis la température ambiante jusqu'à la température de l'air liquide.

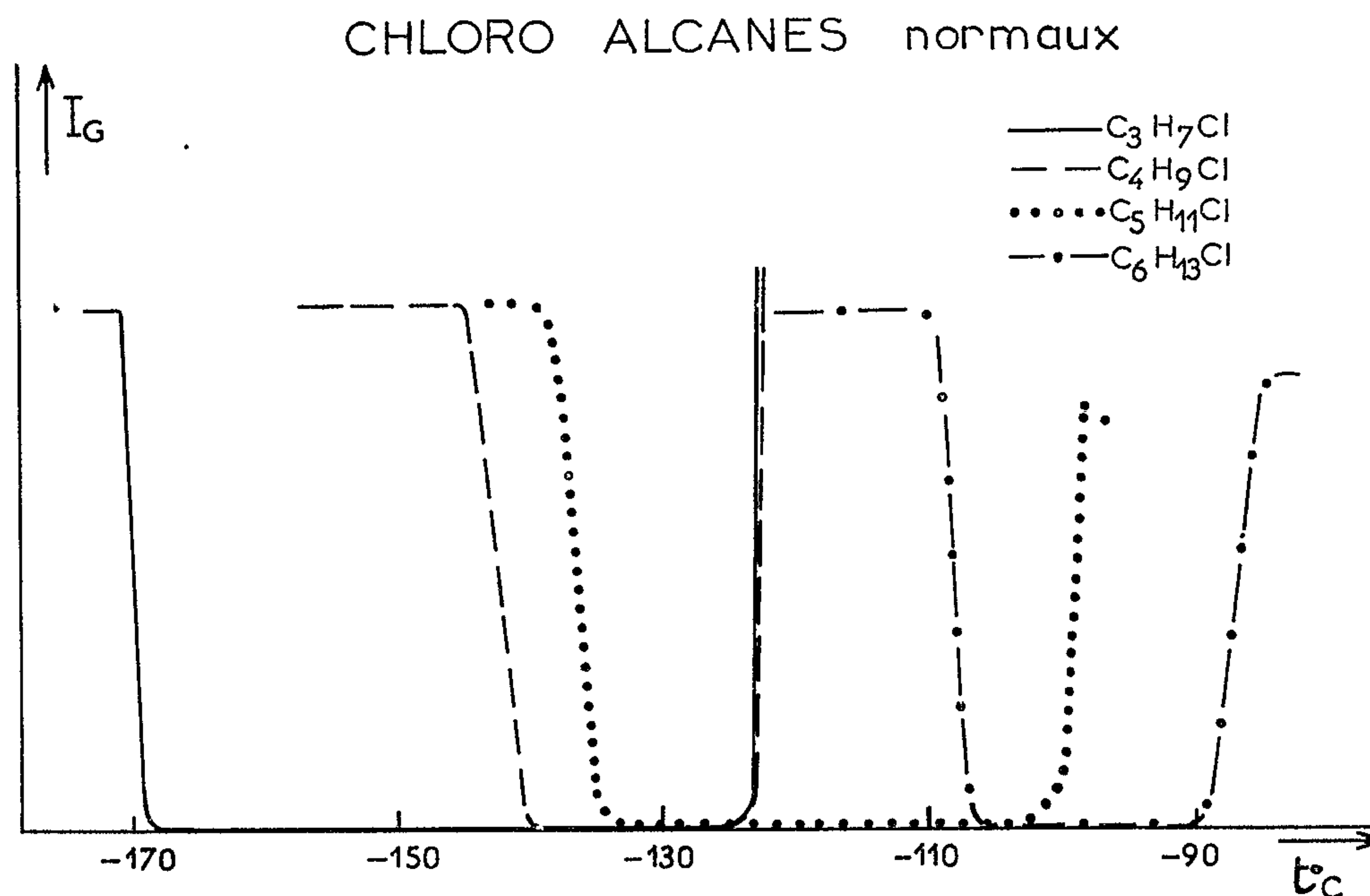


Fig. 1.

Lors du réchauffement du verre, au-dessus de la température $T_V \simeq (2/3)T_F$ il existe un phénomène d'absorption diélectrique intense. Le liquide surfondu recristallise à partir de la température $T_R > T_V$. La vitesse de recristallisation est relativement lente et c'est une température moyenne T_R que nous avons déterminée lors du réchauffement lent et continu : c'est la zone de température où la recristallisation exothermique peut se produire en quelques minutes. A cette température T_R l'absorption diélectrique disparaît [(1), (2)].

Nous nous sommes proposé d'observer en particulier l'évolution des bandes de vibration C—X des 1-halogénoalcanes $N.C_nH_{2n+1}X$ dans les divers états condensés, afin d'envisager une cause possible des phénomènes de relaxation diélectrique ou de R. M. N.

2. *Conditions opératoires.* — Deux lames de chlorure d'argent serrées entre deux couronnes de cuivre retiennent le produit étudié sous forme de film. Cette cellule plongée à la température de l'air liquide est ensuite

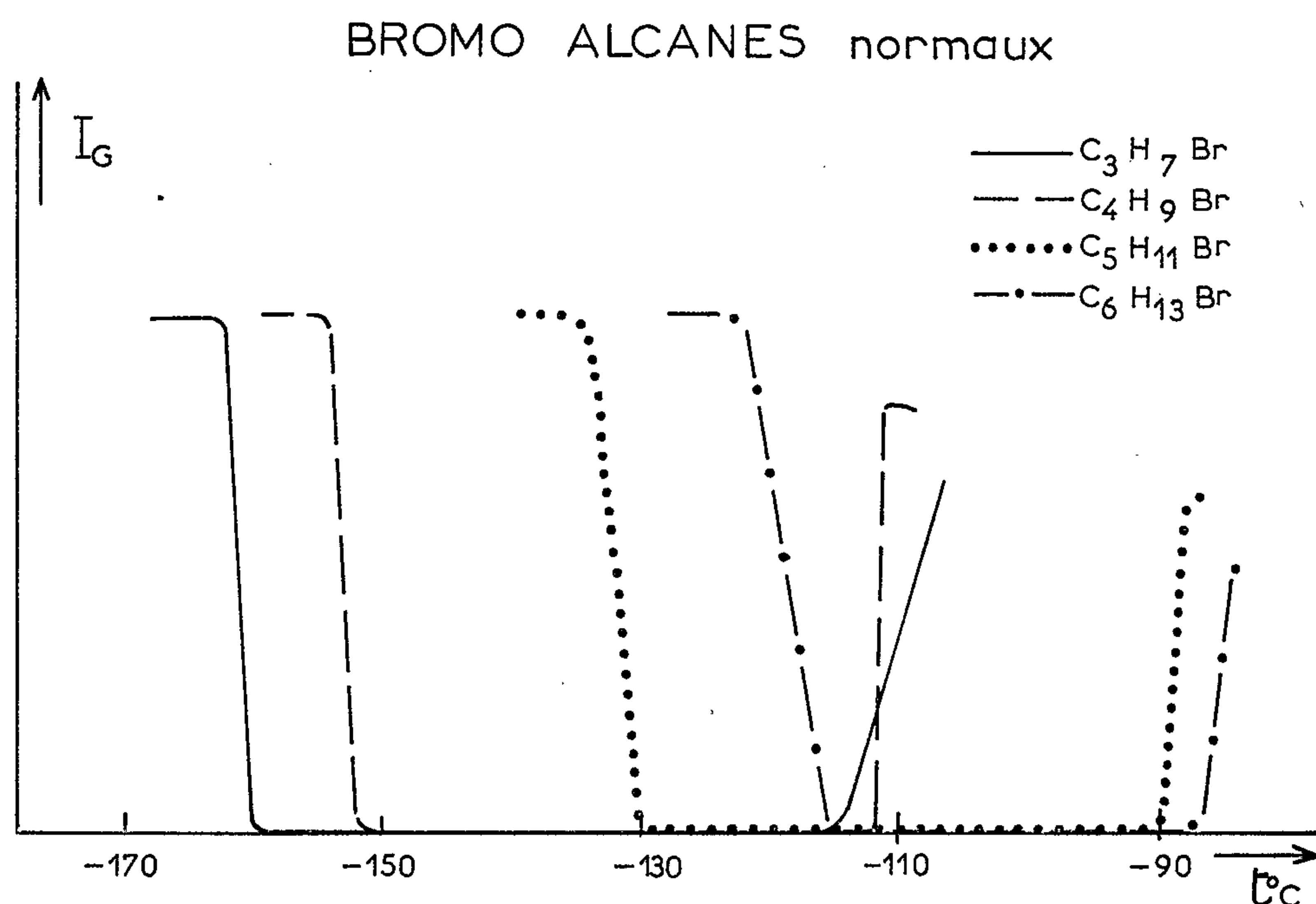


Fig. 2.

placée dans un bloc isolant (polystyrène expansé) où une arrivée contrôlée d'air refroidi permet un réglage de la vitesse de réchauffement. Un thermocouple en contact avec la cellule permet une détermination de la température du film à quelques degrés près. Pour les produits vitrifiant plus aisément (nombre pair d'atomes de carbone) nous opérons une trempe moins rapide.

3. *Résultats expérimentaux.* — Des travaux antérieurs [(4) à (7)] ont montré l'existence d'isomères de rotation restreinte en phase liquide. Le tableau ci-dessous donne les valeurs moyennes des nombres d'onde relatifs aux bandes de valence C—X des deux isomères P_C (*trans*) et P_H (*gauche*) correspondant à l'halogène pour $3 \leq n \leq 6$.

X.	P_H (*gauche*).	P_C (*trans*).
Cl [(4) (5) (7)]	650 ± 2	730 ± 1
Br (6)	562	644 ± 1
I (6)	502 ± 2	$593 \pm$ [illegible]

Nous avons retrouvé sensiblement ces valeurs et avons observé que :

1° dans la phase vitreuse P_C et P_H coexistent;

2° à la « température » T_R, l'isomère P_H disparaît pour réapparaître à la fusion du cristal, à T_F. On peut construire les courbes donnant, en fonction de la température, l'évolution de l'intensité de la bande P_H de l'isomère gauche (*fig.* 1, 2 et 3).

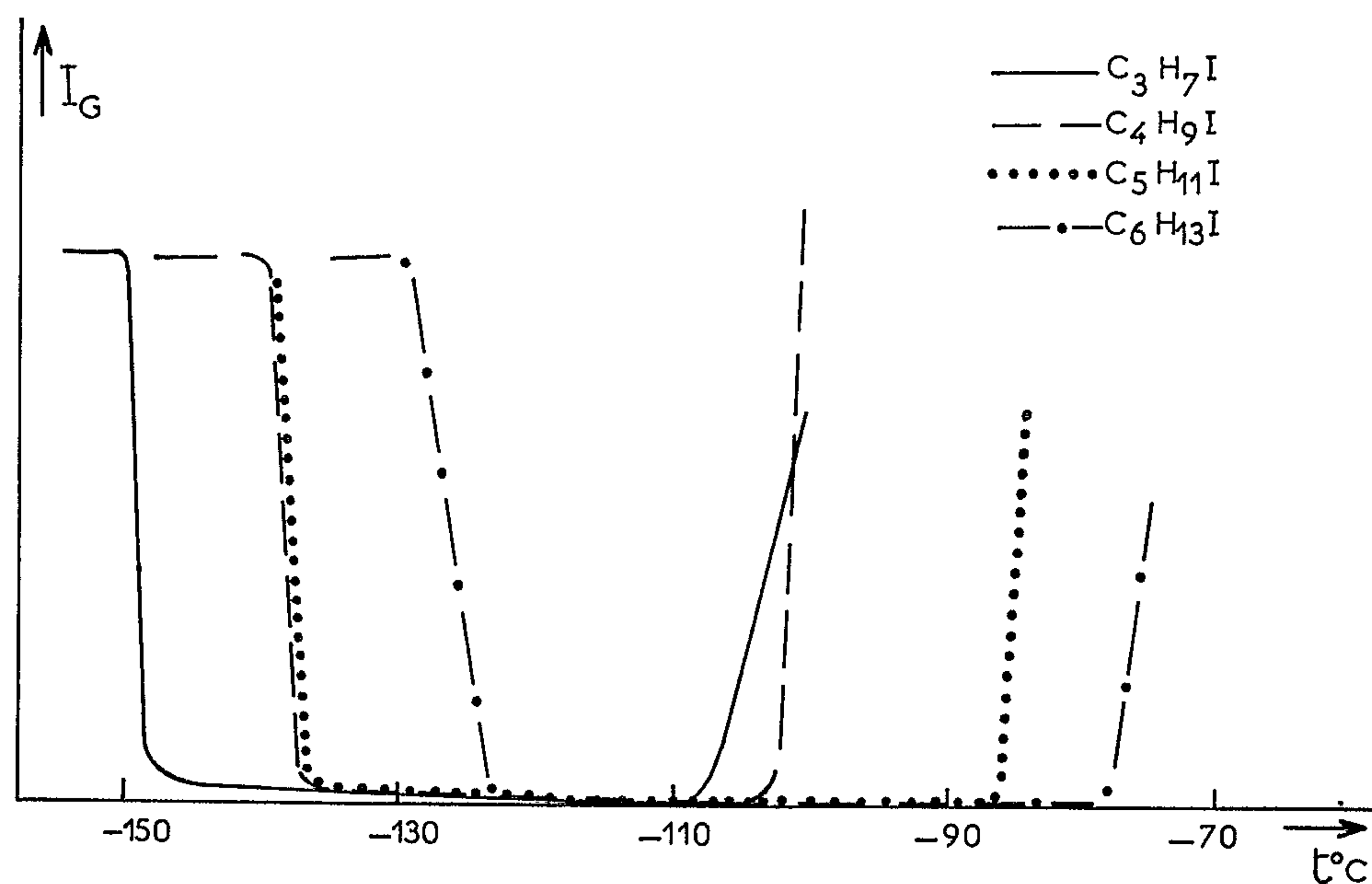


Fig. 3.

Cette étude peut être effectuée sur d'autres bandes correspondant aux structures gauches, elle conduit aux mêmes observations. Par exemple, les bandes attribuables, vraisemblablement, au groupement CH_2, situées à 873 ± 1 cm⁻¹ pour le 1-chlorubotane, 864 ± 1 cm^{-1} pour le 1-chlorohexane, 868 ± 1 cm^{-1} pour le 1-bromobutane et 867 ± 1 cm^{-1} pour le 1-iodobutane disparaissent aux mêmes températures T_R.

D'autres substances permettent des manipulations analogues. Par exemple, pour le malonate d'éthyle la bande 867 ± 1 cm^{-1} disparaît à T_R compris entre —90 et —80°C pour réapparaître à la fusion vers —50°C. Ces résultats sont en bon accord avec les mesures diélectriques [8].

En conclusion, la cristallisation du liquide surfondu correspond à la disparition d'isomères de conformation et coïncide avec la cessation d'une absorption diélectrique basse fréquence intense.

4. *Essai d'interprétation.* — Dans le cristal les molécules ont toutes la même configuration, l'halogène étant en position trans carbonée, il n'y a pas de phénomène de relaxation diélectrique notable et la R. M. N. des

protons donne des raies larges de molécules figées. Aux températures comprises entre T_V et T_R existent dans le liquide surfondu des « trous » qui en diffusant permettent la réorientation progressive des diverses fractions de la molécule conduisant au phénomène de relaxation diélectrique et à une raie fine en R. M. N. (3).

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) J. Martin et J. Meinnel, *C. R. du 12e Colloque Ampère*, Bordeaux, 1963.

(2) G. Martin et J. Meinnel, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1197.

(3) G. Martin et J. Meinnel, *J. Chim. phys.* (à paraître).

(4) J. K. Brown et N. Sheppard, *Trans. Faraday Soc.*, 50, 1954, p. 1164.

(5) J. S. Shipman, V. L. Folt et S. Krim, *Spectrochimica Acta*, 18, 1962, p. 1603.

(6) F. F. Bentley, N. T. Mc Dewitt et A. L. Rozek, *Spectrochimica Acta*, 20, 1964, p. 105.

(7) N. B. Golthup, *Spectrochimica Acta*, 20, 1964, p. 1843.

(8) M. Freymann, R. Freymann et M. Jaffrain, *C. R. du Colloque Ampère*, Bordeaux, 1963.

(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale,*
Faculté des Sciences, 1, *quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *La luminescence retardée des impuretés d'un cristal moléculaire et l'annihilation des excitons triplets.* Note (*) de M. **Yvan Rousset**, transmise par M. Auguste Rousset.

Dans un cristal moléculaire, la fluorescence retardée des impuretés, qui persiste à basse température, est due à l'annihilation de deux excitons triplets du solvant suivie d'un transfert solvant-impureté dans la bande de l'exciton S*, du solvant. L'émission T → S de l'impureté résulte du transfert solvant impureté dans la bande de l'exciton T du solvant. Corrélativement on peut obtenir ces luminescences en portant directement les molécules du solvant dans l'état triplet par absorption T ← S à l'aide des radiations visibles de l'arc au mercure.

On observe la fluorescence bleue de l'anthracène en éclairant un monocristal de ce composé par la raie rouge 6 943 Å d'un laser déclenché; l'hypothèse d'une excitation par double photon a été avancée [(1), (2)]. Képler et coll. (3) ont montré qu'il s'agissait d'une fluorescence retardée due à l'annihilation de deux excitons triplets.

Nous avons étudié la fluorescence retardée émise par des carbures aromatiques sous forme de poudres cristallines lorsqu'on les éclaire par des radiations de longueur d'onde supérieure à la limite « rouge » de la bande d'absorption S* ← S. Nous avons opéré avec un phosphoroscope type Becquerel (4); l'excitation est obtenue à partir des radiations visibles du mercure (lampe SP 500). La luminescence qui sort du phosphoroscope est analysée à l'aide de spectrographes catadioptriques très lumineux.

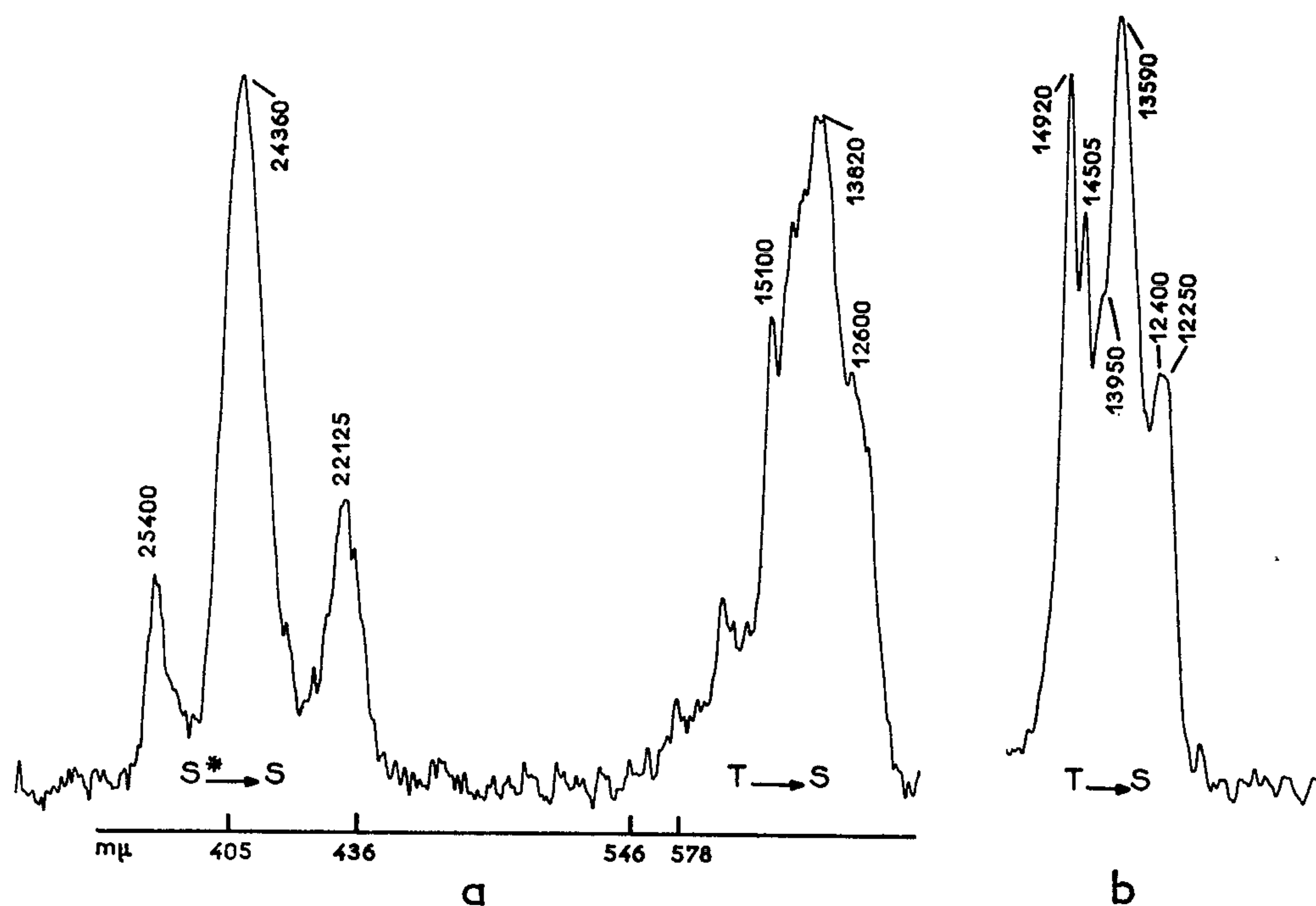
Comme les auteurs précédents nous avons vérifié que dans le cas de l'anthracène, l'intensité de la fluorescence retardée est proportionnelle au carré du flux excitateur.

La fluorescence totale et la fluorescence issue du phosphoroscope, excitées de la même façon par des radiations de longueur d'onde supérieure à la bande S* ← S ont des intensités du même ordre. Or l'excitation par double photon qu'on peut envisager à partir d'une source puissante (laser) conduirait à une fluorescence de la durée de vie inférieure à 10^{-8} s (2). De notre comparaison des intensités des fluorescences totale et retardée, il résulte que c'est une fluorescence retardée que nous obtenons avec nos excitations relativement faibles; il est donc logique de l'attribuer à une annihilation de deux photons de l'exciton triplet.

Cas du phénanthrène. — Si l'on excite du phénanthrène très pur (fraction molaire en anthracène inférieure à 10^{-7}) par une lampe à vapeur de mercure SP 500 à travers un filtre Wratten 2 B qui supprime toute radiation de longueur d'onde inférieure à 380 mμ (la limite « rouge » de l'absorption S* ← S se trouve en 28 980 cm⁻¹, soit 345 mμ), on observe à travers le phosphoroscope le spectre S* → S et le spectre T → S de l'anthracène, mais aucun des spectres S* → S et T → S du phénanthrène (*fig. a*).

On peut montrer que ces émissions n'ont pas pour origine une absorption de l'extrémité « rouge » des bandes $S^* \leftarrow S$ de l'anthracène ou du phénanthrène : si, en effet, on opère avec un échantillon plus riche en anthracène (de fraction molaire de l'ordre de 10^{-5}) l'émission $S^* \rightarrow S$ retardée de l'anthracène loin d'être renforcée disparaît tandis que l'émission $T \rightarrow S$ de l'anthracène augmente.

Nous avons identifié l'émission $T \rightarrow S$ de l'anthracène en comparant son spectre à celui de la phosphorescence β de la solution d'anthracène



a. Fluorescence retardée de l'anthracène ($c \simeq 10^{-8}$) dans un cristal de phénanthrène à 77°K (excitation par le visible).

b. $T \rightarrow S$ de l'anthracène en solution dans l'heptane à 77°K (excitation par 365 mμ).

dans l'heptane à la température de l'azote liquide excitée à travers un verre de Wood (*fig. b*). Les trois maximums principaux observés en solution en 14 920, 13 590 et 12 400 cm^{-1} se trouvent déplacés de 200 cm^{-1} environ.

Comme la radiation intense du mercure (436 mμ) appartient au domaine de la bande interdite $T \leftarrow S$ du phénanthrène [10], on peut admettre que malgré le faible coefficient d'absorption un certain nombre de molécules de phénanthrène sont portées directement dans l'état triplet; l'annihilation de deux excitons triplets qui se propagent dans le cristal [5], porte alors une molécule de phénanthrène dans l'état S^* mais, comme on l'observe pour la fluorescence de courte durée de vie, les transferts entre molécules de phénanthrène et d'anthracène dans la bande de l'exciton S^* se traduisent

uniquement par l'émission $S^* \rightarrow S$ de l'anthracène impureté. L'émission $T \rightarrow S$ de l'anthracène s'explique alors par des transferts $T \rightarrow T$ entre molécules de phénanthrène et d'anthracène. Ces transferts sont efficaces en milieu cristallisé comme on l'a montré dans le cas de la benzophénone et du naphtalène [(6), (7)].

Lorsqu'on opère avec du phénanthrène plus riche en anthracène (10^{-5} au lieu de 10^{-8}) ces transferts $T \rightarrow T$ et donc l'intensité de l'émission $T \rightarrow S$ de l'anthracène augmentent; par contre, l'annihilation de deux triplets et donc la fluorescence $S^* \rightarrow S$ de l'anthracène diminuent considérablement, car le processus d'annihilation des triplets du phénanthrène qui conduit à la fluorescence retardée est compétitif avec celui des transferts $T \rightarrow T$ qui sont à l'origine de l'émission $T \rightarrow S$ de l'anthracène impureté.

Anthracène. — Dans le cas de l'anthracène pur, la limite « rouge » de l'absorption $S^* \leftarrow S$ se trouve en 381 mμ ou 26 245 cm^{-1}. Si au moyen d'un écran Wratten 8 on limite l'excitation à des radiations de longueur d'onde supérieure à 450 mμ, on observe aussi bien à température ordinaire qu'à température de l'azote liquide une fluorescence retardée dont le spectre est identique à celui de la fluorescence directe excitée par des radiations ultraviolettes *à la même température.* Une fraction molaire de 10^{-6} en naphtacène suffit pour éteindre cette émission; quoique l'émission $T \rightarrow S$ du naphtacène ne paraît pas (on sait que cette émission n'a jamais été observée), on peut expliquer la disparition de la fluorescence retardée de l'anthracène par le processus compétitif des transferts $T \rightarrow T$ anthracène-naphtacène.

Cas du naphtalène. — En excitant le naphtalène par les raies visibles du mercure nous n'avons pas observé de fluorescence retardée. Par contre, en l'excitant par l'ultraviolet à basse température (77°K) nous observons à la fois les fluorescences retardées de l'anthracène (très faible si le cristal est assez pur) et du naphtalène; les compositions spectrales sont identiques pour les fluorescences directes et retardées.

A une température aussi basse que 77°K, on ne peut invoquer l'effet des pièges liés au solvant pour expliquer ces émissions retardées comme nous l'avons fait dans le cas de l'excitation ultraviolette à la température ordinaire (8) : la fluorescence retardée disparaît en effet rapidement quand la température diminue. Par l'annihilation de deux excitons triplets une molécule de naphtalène est amenée dans la bande de l'exciton S^* du solvant. Comme dans le cas de l'excitation ultraviolette, les transferts solvant-impureté dans la bande de l'exciton S^* expliquent l'apparition simultanée des fluorescences retardées de l'anthracène et du naphtalène. Toujours avec l'excitation ultraviolette, on observe à basse température l'émission $T \rightarrow S$ de l'anthracène impureté qui serait due aux transferts $T \rightarrow T$ naphtalène-anthracène. Mais aussi bien dans le cas du cristal

de phénanthrène que dans celui de naphtalène, tant en excitation ultraviolette qu'en excitation « rouge » on n'obtient *jamais* l'émission T → S du solvant. On sait cependant que grâce à quelques traces de benzophénone et au transfert T → T benzophénone-naphtalène on peut observer dans le naphtalène cristallisé une émission T → S identique à celle du naphtalène en solution dans le pentane [(6), (9)].

L'absence de fluorescence retardée dans le naphtalène cristallisé éclairé par la raie indigo du mercure doit être attribuée à la faible efficacité de cette excitation directe dans la bande T ← S. Au contraire, la création d'excitons triplets à partir de l'état S*, par conversion interne, conduit aux mêmes émissions retardées que dans l'excitation « rouge » pour le phénanthrène et l'anthracène.

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) W. L. Peticolas, J. P. Goldsborough et K. E. Rieckhoff, *Phys. Rev. Lett.*, 10, 1963, p. 43; W. L. Peticolas et K. E. Rieckhoff, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 1347.
(2) S. Singh et B. P. Stoicheff, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 2032.
(3) R. G. Kepler, J. C. Caris, P. Avakian et E. Abramson, *Phys. Rev. Lett.*, 10, 1963, p. 400.
(4) R. Lacueille, *Thèse de IIIe Cycle de Physicochimie structurale*, Bordeaux, 1959.
(5) J. H. Sharp et W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 3657.
(6) J. P. Cadas, C. Courpron, R. Lochet et A. Rousset, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2490.
(7) R. M. Hochstrasser, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 3153.
(8) Y. Rousset, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4687.
(9) A. Zmerli, *J. Chim. Phys.*, 56, 1959, p. 408.
(10) La fréquence 22 944 cm^{-1} de la raie indigo du mercure est supérieure de 1344 cm^{-1} à celle de la bande (o, o) de l'émission T → S : on peut prévoir que cette raie du mercure coïncidera avec le maximum d'une bande vibrationnelle et sera donc relativement fortement absorbée.

(*Laboratoire d'Optique moléculaire
de la Faculté des Sciences de Bordeaux,*
351, *cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

ÉLECTRONIQUE QUANTIQUE. — *Étude de conversion paramétrique de fréquences optiques.* Note (*) de MM. **Nguyen-Van-Tran** et **Denis Keil**, présentée par M. Alfred Kastler.

Étude expérimentale de la conversion paramétrique de fréquences optiques dans un cristal, les sources lumineuses étant des oscillateurs cohérents, déclenchés et synchronisés entre eux.

1. *Introduction.* — La possibilité de l'amplification paramétrique des ondes lumineuses a été étudiée par de nombreux auteurs [(1), (2)]. Les ondes de fréquence-somme et différence ont été obtenues [(3), (4), (5)] et, récemment, Wang et Racette semblaient avoir observé l'amplification paramétrique (6).

Dans cette Note, nous communiquons les résultats concernant l'étude de conversion paramétrique de « fréquence-différence » ou « idler » en utilisant des lasers déclenchés et synchronisés avec une onde de pompe de grande puissance (7).

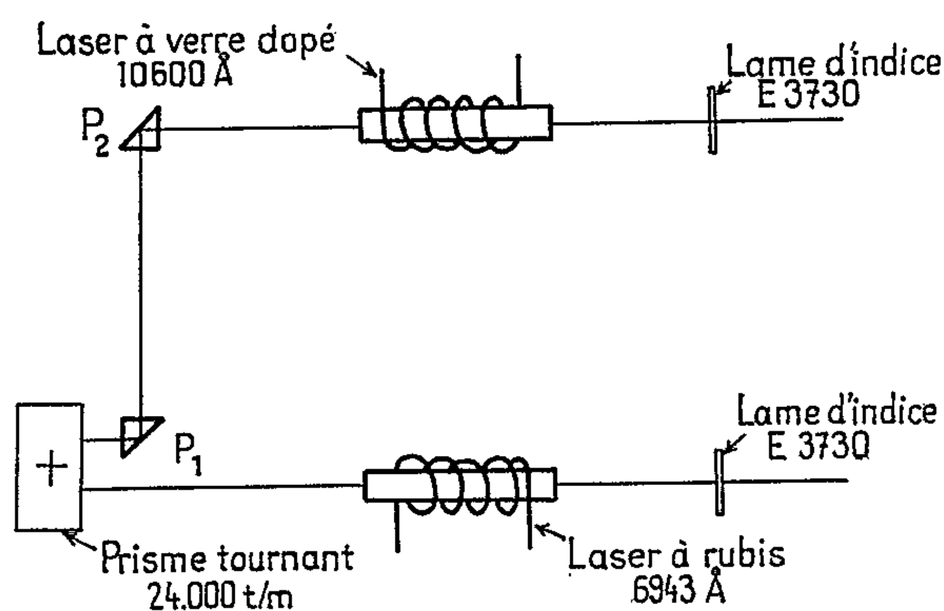


Fig. 1. — Synchronisation de deux lasers déclenchés.

2. *Description de l'expérience.* — Nous utilisons deux lasers déclenchés et synchronisés. Le dispositif de synchronisation est décrit par la figure 1. Les deux lasers à verre dopé et à rubis sont déclenchés par un même prisme tournant. Pour obtenir la synchronisation de deux impulsions, il suffit d'effectuer une rotation de l'un des prismes P_1 et P_2 dans un sens convenable autour de leurs axes perpendiculaires au plan de la figure. La photo 1 montre la synchronisation obtenue, la trace du haut est celle de l'impulsion provenant du laser à verre dopé ($\lambda = 10\,600$ Å), celle du bas du laser à rubis ($\lambda = 6\,943$ Å).

L'expérience de conversion paramétrique de fréquence est décrite par la figure 2. Le rayonnement de longueur d'onde 6 943 Å traverse le premier cristal KDP (PO_4H_2K) taillé et orienté pour la production du rayonnement de longueur d'onde 3471 Å. Celui-ci, de puissance de l'ordre

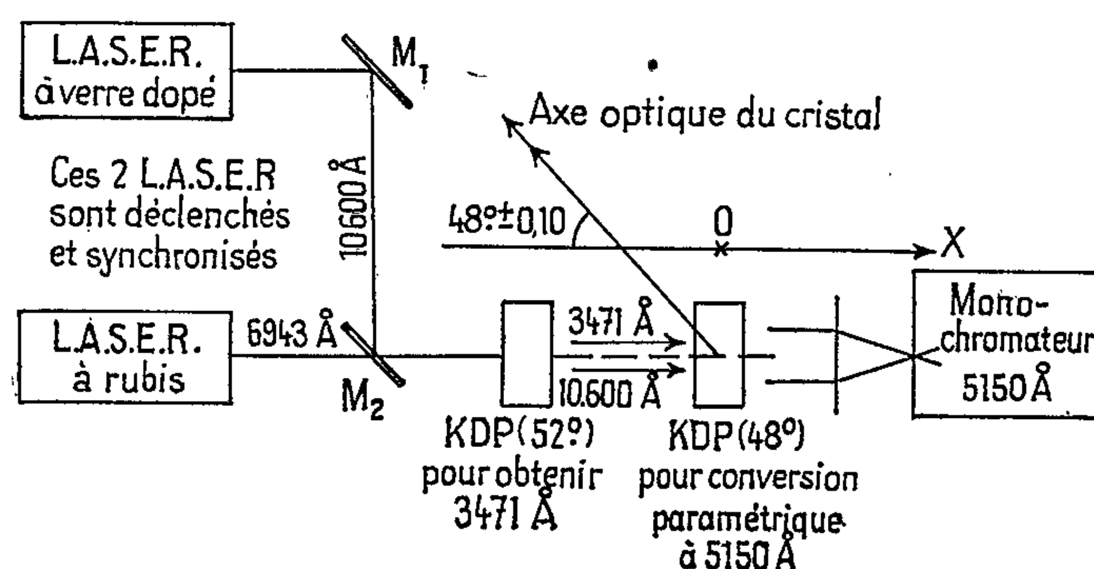


Fig. 2. — Conversion paramétrique de fréquences.

de 2 MW/cm², jouera le rôle de l'onde de pompe dans la conversion paramétrique. L'onde du signal provenant du laser à verre dopé ($\lambda = 10\,600$ Å) et de puissance de l'ordre de 1 kW/cm² est mélangée avec l'onde de pompe dans le deuxième cristal KDP de 8 mm d'épaisseur taillé et orienté

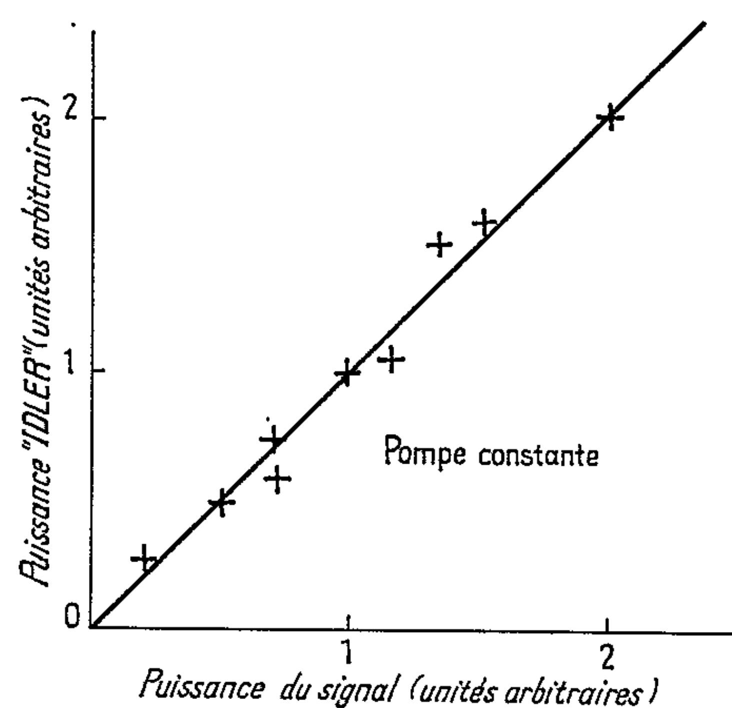


Fig. 3.

à $48° \pm 0°,1$ par rapport à l'axe optique pour la production de l'onde de fréquence égale à la différence entre la fréquence de pompe et celle du signal. Le rayonnement de « fréquence-différence » ou « idler » est de longueur d'onde 5150 Å.

Nous observons effectivement le rayonnement à 5150 Å qui est très visible après le monochromateur Perkin-Elmer. Dans les photos 2 et 3, les traces du haut sont celles de l'impulsion de l'onde de « fréquence-

différence » ($\lambda = 5150$ Å) dont les retards par rapport à celle du laser à rubis (*photo* 2) et à celle du laser à verre dopé (*photo* 3) sont dus à l'appareillage électronique d'amplification et de détection.

3. *Résultats.* — Lorsque les conditions d'égalité de vitesses de phase des trois ondes de pompe, du signal et de l'idler sont réalisées à l'intérieur du cristal dans une direction Ox (*fig.* 2), on peut montrer (²) que dans

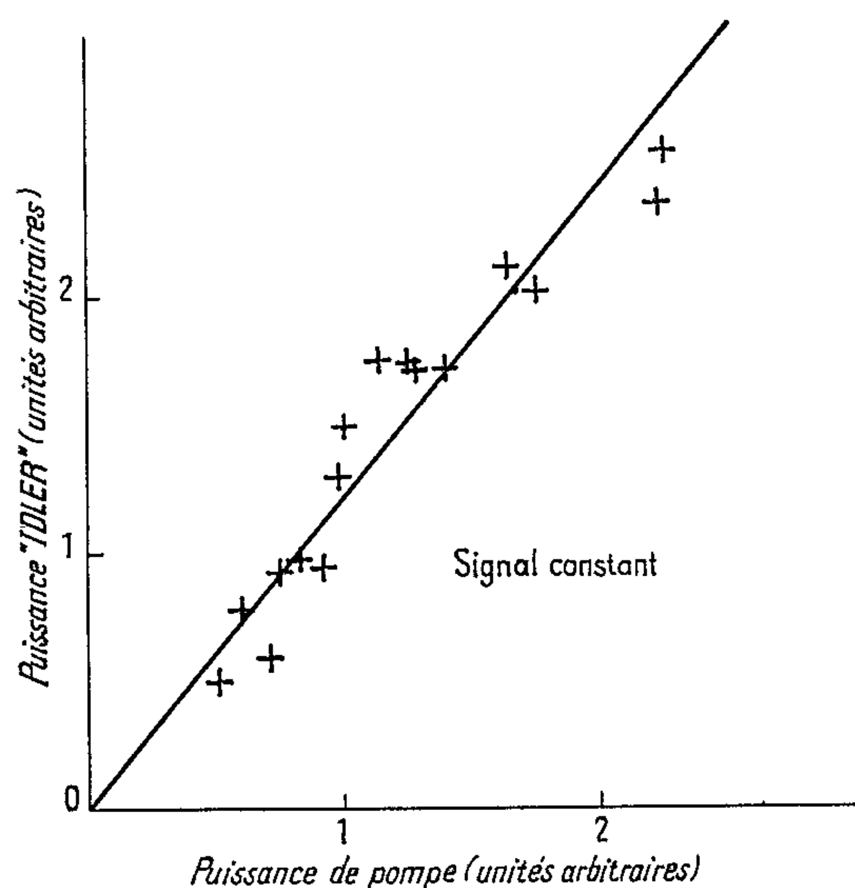


Fig. 4.

nos conditions expérimentales la puissance P_i de l'onde de fréquence « idler » et la puissance P_s de l'onde du signal s'écrivent, à la sortie du cristal KDP de longueur x :

$$P_i(x) = P_s(o)\frac{\omega_i}{\omega_s}\frac{x^2}{l^2}, \qquad (1)$$

$$P_s(x) = P_s(o) + P_s(o)\frac{x^2}{l^2}, \qquad (2)$$

avec

$$\omega_i = \omega_p - \omega_s,$$

ω_i, pulsation de l'onde « idler »;
ω_p, pulsation de l'onde de pompe;
ω_s, pulsation de l'onde du signal;
$P_s(o)$, puissance du signal à l'entrée du cristal.

La longueur caractéristique l est définie par la relation suivante :

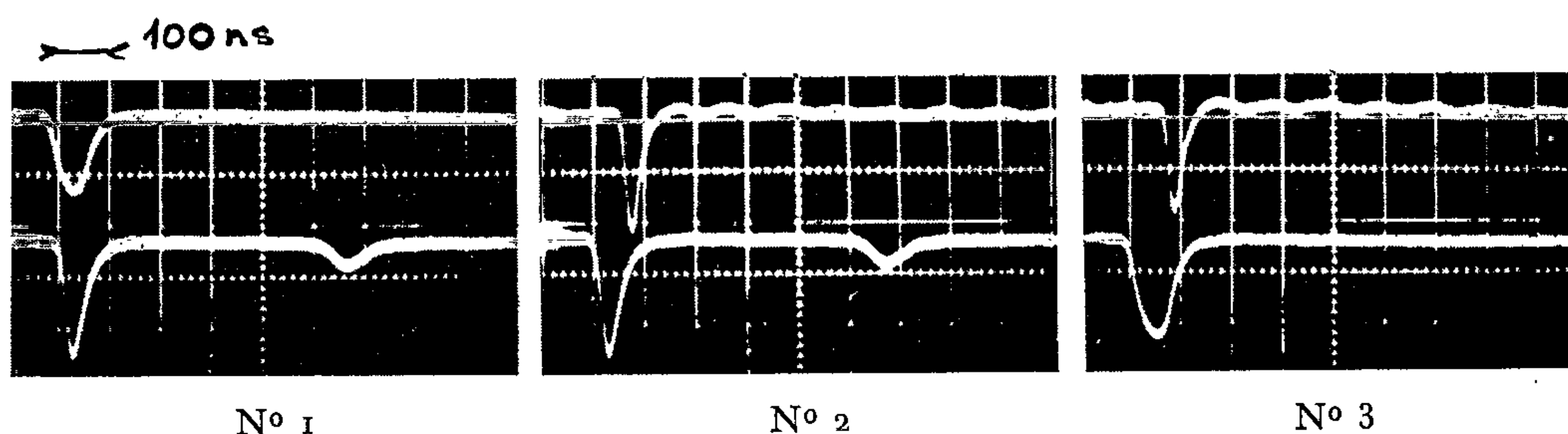
$$\frac{1}{l^2} = \frac{4\pi^2}{c^4}\chi^2 k_i k_s Z_c P_p,$$

où

χ, coefficient de non-linéarité de KDP de l'ordre 3.10^{-9} e. s. u.;
Z_c, l'impédance caractéristique des ondes électromagnétiques lumineuses dans le cristal;

P_p, puissance de l'onde de pompe;
k_i, k_s, nombres d'onde du signal et de l'idler;
c, vitesse de la lumière dans le vide.

Nous avons donc à vérifier que la puissance de l'onde « idler » est proportionnelle à la puissance du signal d'une part, et à la puissance de pompe d'autre part. Les résultats sont donnés par les courbes des figures 3 et 4.



N° 1 N° 2 N° 3

Actuellement, la puissance de l'onde de « fréquence-différence » ou « idler » est de l'ordre de 0,01 W/cm² pour un signal de 1 kW/cm², ce qui correspond à un gain de 10^{-5} de l'onde du signal [formule (2)]. Le rendement théorique est 10^{-3}. Cet écart est dû à la qualité de l'onde du signal provenant du laser à verre dopé, à la réalisation imparfaite de l'égalité des vitesses de phase des trois ondes suivant la direction Ox dans le cristal. L'utilisation de nouveaux matériaux de grand coefficient de non-linéarité et des systèmes résonnants par cavités optiques permettra l'observation directe de l'amplification paramétrique de l'onde du signal.

(*) Séance du 31 mai 1965.

(1) NORMAN M. KROLL, *Phys. Rev.*, 127, 1962, p. 1207.
(2) J. A. ARMSTRONG, N. BLOEMBERGEN, J. DUCUING et P. S. PERSHAN, *Phys. Rev.*, 127, 1962, p. 1918.
(3) R. C. MILLER et A. SAVAGE, *Phys. Rev.*, 128, 1962, p. 2175.
(4) A. W. SMITH et N. BRASLAU, *I. B. M. J. Res.*, 6, 1962, p. 361.
(5) N. I. ADAMS et P. B. SCHOEFER, *Proc. I. E. E.*, 51, 1963, p. 1366.
(6) CHARLES C. WANG et G. RACETTE, *Appl. Phys. Lett.*, 6, 15 avril 1965, p. 169.
(7) Rapport Marché d'Étude 63-FR-239 D.G.R.S.T.

(*Centre de Recherches de la Compagnie générale d'Électricité, Département de Recherches Physiques de Base, route de Nozay, Marcoussis.*)

ÉLECTRONIQUE QUANTIQUE. — *Excitation, par un laser déclenché, de spectres continus et de spectres Raman stimulés dans des mélanges liquides.* Note (*) de Mlle **Marguerite-Marie Denariez**, MM. **Sydney Leach** et **Guy Taieb**, présentée par M. Alfred Kastler.

L'excitation, par un laser à rubis déclenché de liquides purs ou de mélanges binaires (A + B) a montré l'existence de spectres continus distincts du spectre Raman stimulé. Les spectres continus n'apparaissent que quand le laser émet plus d'une raie vers 6 943 Å. Dans les mélanges on observe en général l'effet Raman stimulé, soit de A, soit de B, sauf pour une faible gamme de concentrations relatives où l'on peut voir les spectres de A et de B ainsi que les raies de combinaison $\nu(A) \pm \nu(B)$. Le mélange isotopique $C_6H_6 + C_6D_6$ donne lieu à 19 raies stimulées.

Le spectre Raman stimulé d'une série de liquides, soit purs, soit en mélanges binaires a été excité à l'aide d'un laser à rubis [1] déclenché par un verre non linéaire [2].

L'énergie de l'émission laser (100 à 700 mJ), sa durée (20 à 40.10^{-9} s) et la composition spectrale de l'émission à 6943 Å ont été déterminées à l'aide, respectivement, d'un photomultiplicateur étalonné et d'un interféromètre Fabry-Pérot qui captent une faible partie du faisceau, réfléchie par des lames de verre convenablement placées sur le trajet optique.

Le rayonnement laser, *non focalisé*, entre dans une cuve de longueur variable (5 à 18 cm) contenant l'échantillon et le spectre de diffusion ainsi obtenu est analysé dans la direction du faisceau laser au moyen d'un spectrographe S. G. O. Huet B II muni de plaques Kodak II N. Un filtre à rubis placé devant la fente du spectrographe atténue le rayonnement laser d'un facteur 100 environ.

Spectres continus. — Lorsque le laser émet une seule raie (largeur spectrale de l'ordre de 0,01 cm^{-1}) le spectre Raman stimulé ne comporte que des raies fines. Mais quand plusieurs raies sont émises (2 à 4, distantes de moins de 1 cm^{-1} entre raies extrêmes) on observe alors pour certaines substances, des spectres continus qui s'étendent dans la région des raies Stokes et anti-Stokes et autour de la raie laser.

Les caractéristiques de ces spectres continus sont les suivantes :

— ils s'étendent, autour de chaque raie laser ou Raman, sur un domaine de fréquences plus ou moins important suivant les différentes substances.

Très larges pour le CS_2 (pouvant atteindre 1500 cm^{-1}) (*fig.* 1) et les mélanges contenant du CS_2 (*fig.* 2), les émissions continues sont moins étendues pour le benzène et n'ont pas été observées pour le nitrobenzène ;

— les spectres continus sont souvent distincts en position des raies Raman fines (*fig.* 2) et, pour une même substance, leur position et leur largeur varient d'un cliché à l'autre.

Stoïcheff ([3]) avait déjà observé des régions continues dans le spectre Raman stimulé du CS_2, du benzène et du toluène excités par un laser émettant deux fréquences voisines et en faisceau convergent. Cependant ses observations diffèrent des nôtres car chez lui la première raie Stokes est peu ou pas ([4]) élargie et il ne mentionne pas d'émission continue dans le voisinage de la raie laser. Des spectres continus liés à l'effet Raman

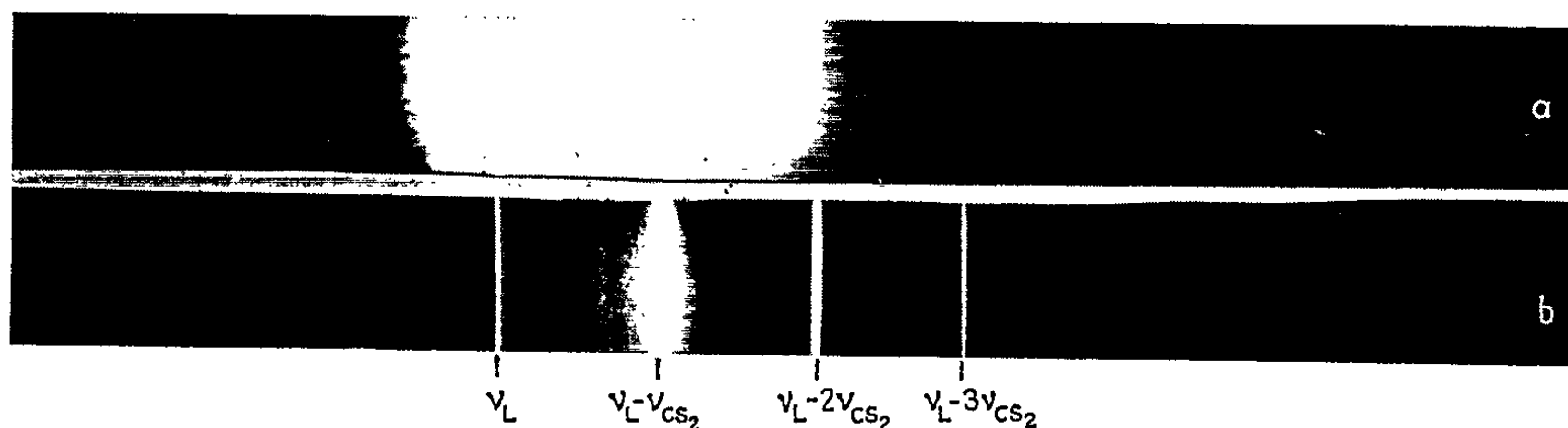


Fig. 1. — Spectre Raman stimulé du sulfure de carbone, $\nu_{CS_2} = 654\ cm^{-1}$.
Longueur de cuve : 20 cm.
a. Émission laser à plusieurs raies et avec une énergie I = 220 mJ.
b. Émission laser à une seule raie. I = 220 mJ.

stimulé des gaz comprimés ont été aussi observés par Dumartin, Oksengorn et Vodar ([5]). Mais dans notre cas, l'allure des spectres continus (dans le seul voisinage des raies de diffusion) nous fait rejeter l'hypothèse qu'ils sont dus à la recombinaison d'ions comme ils le suggèrent pour leurs résultats.

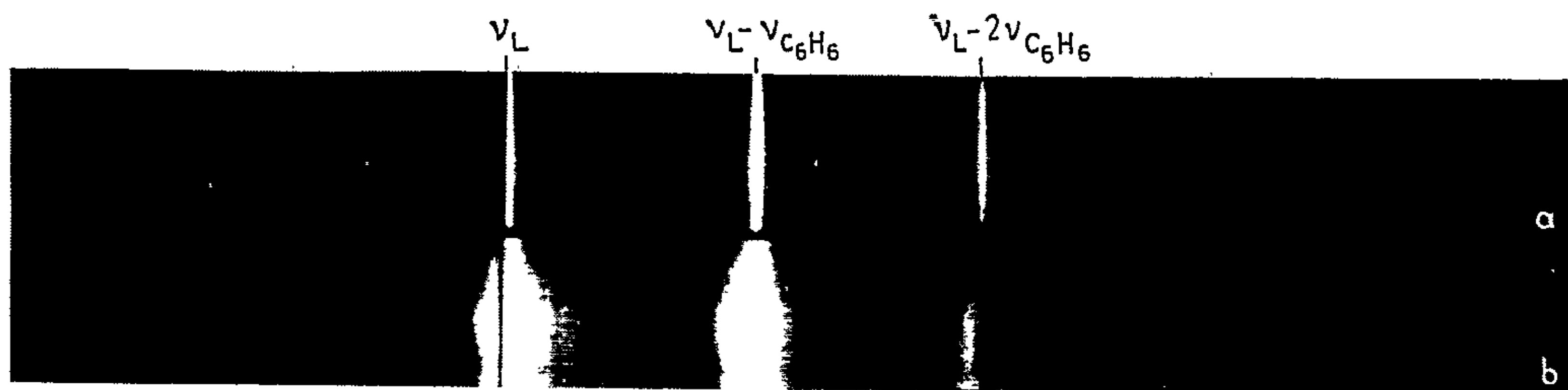


Fig. 2. — Spectre Raman stimulé du mélange CS_2—C_6H_6 (3/4 C_6H_6, 1/4 CS_2), $\nu C_6H_6 = 992\ cm^{-1}$.
Longueur de cuve : 20 cm.
a. Émission laser à une seule raie. I = 400 mJ.
b. Émission laser à plusieurs raies. I = 450 mJ.

L'application des théories d'amplification paramétrique [([6]), ([7])] à nos résultats expérimentaux reste à approfondir.

Spectres discrets des mélanges. — Kaiser, Maier et Giordmaine ([8]) ont déjà observé que, pour une gamme restreinte de concentrations d'un mélange de deux substances A et B présentant toutes les deux l'effet Raman stimulé, il est possible d'obtenir, en plus des fréquences A et B, des combinaisons linéaires de ces différentes fréquences [*voir* également Stoïcheff ([3])]. Nous avons obtenu des résultats analogues pour plusieurs mélanges ([9]) et en particulier pour $C_6H_6 + C_6D_6$.

Dans ce cas, la proportion optimale pour l'obtention des raies des deux composés est 55 % C_6H_6, 45 % C_6D_6. Nous observons alors jusqu'à 19 raies stimulées (*fig.* 4).

Dans le cas où les deux liquides se trouvent dans des cuves séparées placées l'une derrière l'autre, on n'observe que les premières et deuxièmes raies Stokes et une fréquence mixte :

$$\nu\,(\mathrm{cm}^{-1}) = \nu_L - \nu_{C_6H_6}^{(992)} - \nu_{C_6D_6}^{(943)}.$$

On peut essayer d'interpréter ces résultats en termes de battements itératifs entre différentes ondes de photons et de phonons. Par ce processus

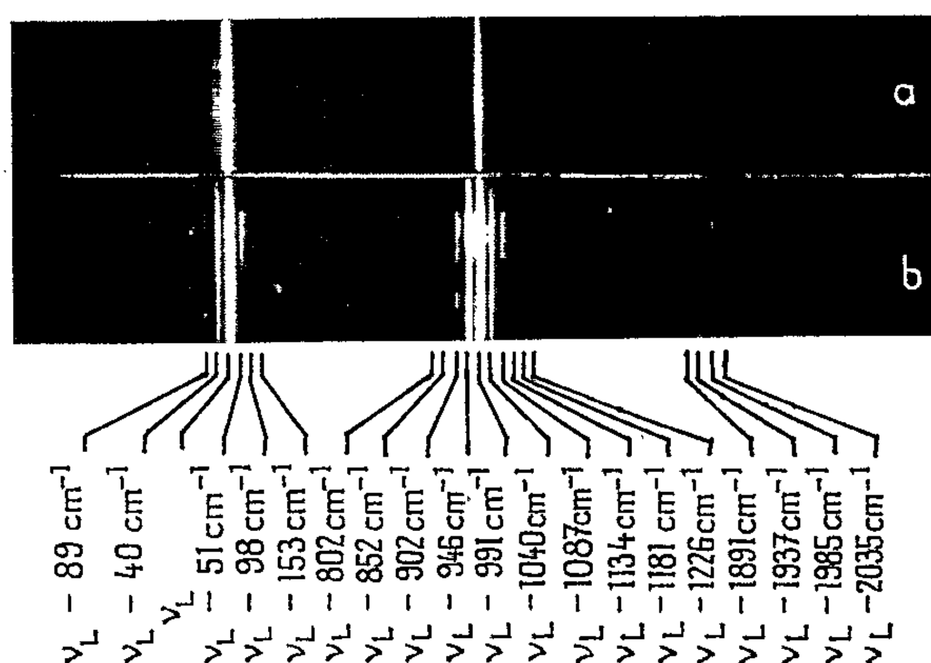


Fig. 3. — Spectre Raman stimulé du mélange C_6H_6, C_6D_6.
$\nu_{C_6H_6} = 992\ \mathrm{cm}^{-1}$, $\nu_{C_6D_6} = 943\ \mathrm{cm}^{-1}$.
a. 60 % C_6H_6, 40 % C_6D_6.
Cuve de 18 cm. Émission laser à plusieurs raies. I = 340 mJ.
b. 55 % C_6H_6, 45 % C_6D_6.
Deux cuves de 18 cm en série. Émission laser à plusieurs raies. I = 400 mJ.

nous avons cependant du mal à expliquer la présence ou l'intensité de certaines composantes. Une étude plus approfondie permettra peut-être de préciser la part des forces intermoléculaires et la part des battements itératifs intervenant dans ce phénomène.

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) Le laser à rubis et l'équipement auxiliaire ont été mis à notre disposition par la Compagnie C. S. F. et plus particulièrement MM. G. Mayer, G. Bret et F. Gires nous ont aidé et ont eu avec nous de nombreuses discussions fructueuses.

(2) G. Bret et F. Gires, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3469.
(3) B. P. Stoïcheff, *Phys. Lett.*, 7, 1963, p. 186.
(4) W. J. Jones et B. P. Stoïcheff, *Phys. Rev. Lett.*, 13, 1964, p. 657.
(5) S. Dumartin, B. Oksengorn et B. Vodar, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4589.
(6) N. Bloembergen et Y. R. Shen, *Phys. Rev.*, 133, 1964, p. A 37.
(7) P. N. Butcher, R. Loudon et T. P. Mc Lean, *Proc. Phys. Soc.*, 85, 1965, p. 565.
(8) W. Kaiser, M. Maier et J. A. Giordmaine, *Appl. Phys. Lett.*, 6, 1965, p. 25.
(9) A publier ultérieurement.

(*Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Mesure simultanée du libre parcours moyen des électrons et de la résistivité de l'argent par la méthode des couches minces.* Note (*) de M. **Claude Boulesteix**, présentée par M. Alfred Kastler.

Nous avons effectué la mesure simultanée du libre parcours moyen l et de la résistivité ρ de l'argent par la méthode des couches minces.

La mesure simultanée du libre parcours moyen des électrons dans un métal et de la résistivité de ce métal permet la détermination d'un certain nombre de ses grandeurs caractéristiques. Dans le cas de l'argent, cette mesure, associée à la mesure du nombre d'électrons libres par atome, peut être utilisée pour le calcul de la masse efficace de l'électron. Elle permet aussi, en opérant dans des conditions bien définies, de mesurer l'aire de la surface de Fermi. H. Mayer [1] donne une indication détaillée des possibilités offertes par les mesures portant sur les lames métalliques minces pour l'étude des problèmes fondamentaux concernant la conductibilité dans les métaux.

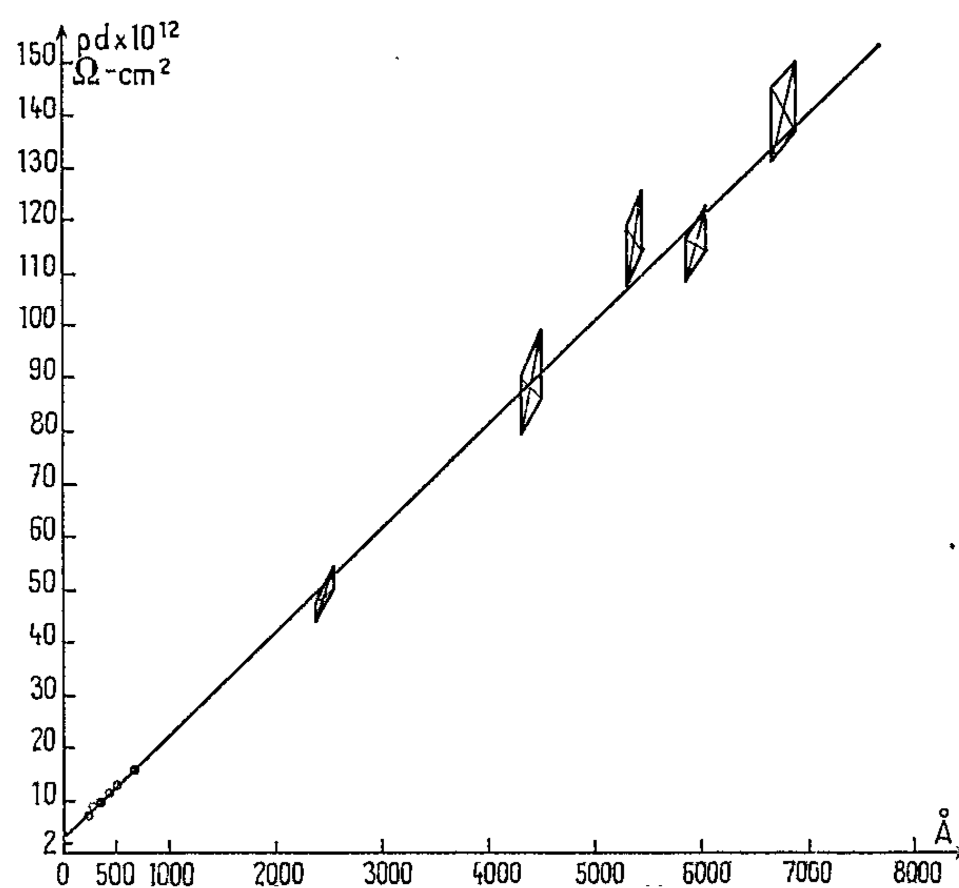


Fig. 1.

La courbe ρd en fonction de d est assimilable à une droite pour une épaisseur d supérieure au libre parcours moyen. La pente de cette droite est égale à la résistivité du métal massif. Les losanges indiquent l'ordre de grandeur de l'erreur selon nos évaluations : l'erreur sur l'épaisseur est de $\pm$ 80 Å, l'erreur sur ρ provient de l'erreur sur la mesure de la longueur de l'échantillon, car le contact électrique pour la mesure au pont de Thompson n'est pas défini avec une précision meilleure que 0,5 mm; on ne peut pas en effet utiliser des arêtes vives pour réaliser les contacts, car cela détruit la couche.

Le but de ce travail est limité à la détermination simultanée du libre parcours moyen l et de la résistivité ρ_∞ de l'argent par la méthode des couches minces d'argent; nous en déduirons la valeur du produit $\rho_\infty l$ qui est une constante caractéristique du métal. Cette détermination se fait à partir d'une série de mesures de résistance de lames minces :

— d'épaisseur en général supérieure à la valeur du libre parcours moyen;

— d'épaisseur inférieure ou du même ordre de grandeur que le libre parcours moyen.

Dans le premier cas, on utilise des méthodes d'approximations classiques : H. Mayer (1); dans le second cas, on utilise le calcul théorique de Dingle (2) relatif à la diffusion des électrons sur les surfaces des lames minces (en

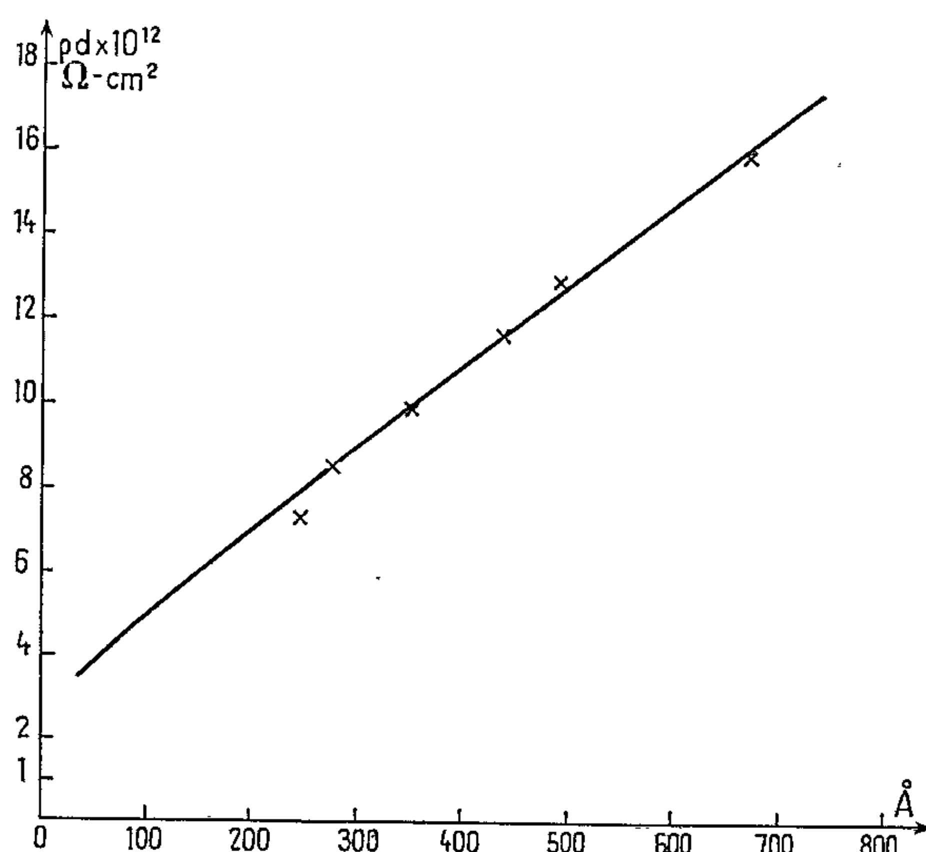


Fig. 2.

Les croix indiquent les valeurs expérimentales. La courbe est la courbe théorique d'après les calculs de Dingle pour $\rho = 1,93\ \mu\Omega.\text{cm}$ et $l = 380$ Å. Les erreurs expérimentales sur l'épaisseur sont très faibles; les erreurs sur la mesure de la résistance sont plus importantes; elles proviennent de l'erreur faite sur la mesure de la résistance des contacts, la valeur de cette erreur est difficile à évaluer.

supposant que le coefficient de diffusion p des électrons à la surface de la lame est nul). Dans les deux cas, on peut calculer de façon simultanée ρ_∞ et l.

Si la première méthode permet une détermination précise de la résistivité ρ_∞ du métal massif dans les conditions de cristallisation et de température où nous opérons, elle ne donne en revanche qu'une valeur peu précise de la mesure du libre parcours moyen, c'est pourquoi nous ne retiendrons que les valeurs de ρ_∞. Les mesures de résistances ont été faites sous un vide compris entre 2.10^{-7} et quelque 10^{-6} mm de mercure, à une température de 112°C. (On a ainsi évité les variations importantes de températures qu'on observe lorsqu'on travaille à la température

ambiante.) La vitesse de dépôt, de l'ordre de 1000 Å/mn, est la même d'un échantillon à l'autre. On mesure l'épaisseur de la lame par une méthode optique ([3]) et la résistance est mesurée au pont de Thompson.

Le tableau I résume les résultats de cette série de mesures; la figure 1 représente la variation de ρd en fonction de d (ρ est la résistivité et d l'épaisseur de la couche). Cette variation est linéaire. La pente de la droite est égale à la résistivité du métal massif, soit 1,93 μΩ.cm. Rappelons qu'on pourrait déterminer l par un calcul théorique à partir de la valeur de l'ordonnée à l'origine de la droite $\rho d/d$, mais nous avons préféré déterminer l par comparaison entre les valeurs théoriques obtenues par la méthode de Dingle pour diverses épaisseurs et les valeurs de ρd expérimentales correspondantes obtenues pour des épaisseurs inférieures ou au plus égales au libre parcours moyen.

TABLEAU I.

Épaisseur des lames (Å).	Résistance (Ω).	Longueur (mm).	Largeur (mm).	Résistivité (μΩ.cm).		$\rho d \times 10^{11}$ ($\Omega.cm^2$).	
$2\,550 < d < 2\,390$...	0,155	27 ± 1	14	1,74	1,98	4,43	5,05
				ρ 1,87	2,13	4,79	5,44
$4\,333 < d < 4\,493$...	0,0380	16 ± 1	19	1,77	1,90	7,97	8,57
				ρ 2,01	2,21	9,03	9,94
$5\,300 < d < 5\,460$...	0,0616	21,5 ± 1	14	1,97	2,09	10,8	11,44
				ρ 2,16	2,30	11,8	12,56
$5\,870 < d < 6\,030$...	0,0664	28,5 ± 1	14	1,79	1,89	10,8	11,43
				ρ 1,92	2,03	11,6	12,2
$6\,666 < d < 6\,826$...	0,0482	22 ± 1	14	1,91	2,00	13,08	13,7
				ρ 2,09	2,19	14,3	14,97

Pour ces lames, les conditions de préparation sont les mêmes que pour les lames précédemment étudiées; ainsi la valeur de ρ_∞ mesurée précédemment est encore valable. La mesure de la résistance de ces lames a été faite au pont de Wheatstone sans qu'elles subissent une exposition à l'air. Nous avons indiqué dans une Note précédente ([4]) que l'exposition à l'air peut modifier la texture des lames minces. Mais cette méthode nécessite la mesure préalable de la résistance des contacts. Pour ce faire, on a réalisé une couche d'argent très épaisse dont la résistance est faible devant celle des contacts; l'erreur sur cette mesure est importante et constitue l'erreur principale sur la valeur de la résistance. Les mesures ont été faites de façon qu'un faible courant (2 ou 20 mA) traverse la lame. La mesure de l'épaisseur a été faite par interférences des rayons X se réfléchissant sur les deux faces ([5]). Le tableau II résume l'ensemble des résultats obtenus avec ces lames. La figure 2 porte, d'une part les valeurs expérimentales obtenues à partir des calculs de Dingle en utilisant la valeur de la résistivité déterminée précédemment et une valeur du libre parcours moyen choisie de façon que la coïncidence entre les

valeurs théoriques (indiquées par la courbe) et les valeurs expérimentales soit aussi bonne que possible. On détermine ainsi la valeur du libre parcours moyen $l = 380$ Å. Ce qui correspond à une valeur du produit $\rho_\infty l = 0{,}733.10^{-11}\,\Omega.\text{cm}^2$.

Tableau II.

Épaisseur des lames (Å).	Résistance (Ω).	Longueur (mm).	Largeur (mm).	Résistivité (μΩ.cm).	$\rho d \times 10^{11}$ (Ω.cm²).
242	1,26	14	14	3,05	0,74
278	1,11	14	14	3,08	0,86
350	0,81	14	14	2,83	0,99
438	0,61	14	14	2,67	1,17
490	0,54	14	14	2,64	1,3
672	0,354	14	14	2,38	1,6

La valeur du produit $\rho_\infty l$ est légèrement inférieure à celle qui a été obtenue par F. W. Reynolds et G. R. Stilwell (6) à température ambiante : $\rho_\infty l = 0{,}844.10^{-11}\,\Omega.\text{cm}^2$. On doit noter cependant que chez de nombreux auteurs, Mayer (1), les valeurs obtenues pour le produit $\rho_\infty l$ ne sont pas identiques pour différentes températures. Il ne semble pas qu'on ait jusqu'à présent cherché si la théorie qui prévoit pour le produit $\rho_\infty l$ une valeur constante caractéristique du métal est bien indépendante de la température.

Les mesures de l'épaisseur des lames minces ont été réalisées à l'Institut d'Optique par MM. H. Dupoisot et G. Devant.

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) H. Mayer, *Structure and properties of thin films*, John Wiley, New-York, p. 225.
(2) R. B. Dingle, *Proc. Roy. Soc.*, 201, 1958, p. 545.
(3) H. Dupoisot, *Thèse*, Paris (à paraître juin 1965).
(4) C. Boulesteix, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1695.
(5) P. Croce et coll., *J. Phys.*, 25, 1964, p. 138.
(6) F. W. Reynolds et G. R. Stilwell, *Phys. Rev.*, 88, 1952, p. 418.

(*Laboratoire de Physique générale de la Faculté des Sciences de Paris, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Épitaxies du fer et du chrome sur l'argent.* Note (*) de MM. **Robert Cinti, Joseph Devenyi, Pierre Escudier, Robert Montmory** et **Arthur Yelon**, transmise par M. Louis Néel.

L'épitaxie de deux métaux de structure cubique centrée (fer et chrome) sur un métal de structure cubique faces centrées (argent) est réalisée. L'étude structurale de ces couches est faite par microscopie et diffraction électroniques. Les relations d'épitaxie et la granulométrie sont décrites.

Nous avons réalisé les épitaxies du fer et du chrome sur une face (111) d'argent, ce dernier étant lui-même en épitaxie sur mica.

Sur une face de mica muscovite fraîchement clivé, portée à une température de 280°C, nous déposons par évaporation, sous un vide compris entre 4.10^{-7} et 10^{-6} torr, une couche d'argent de 2 000 Å.

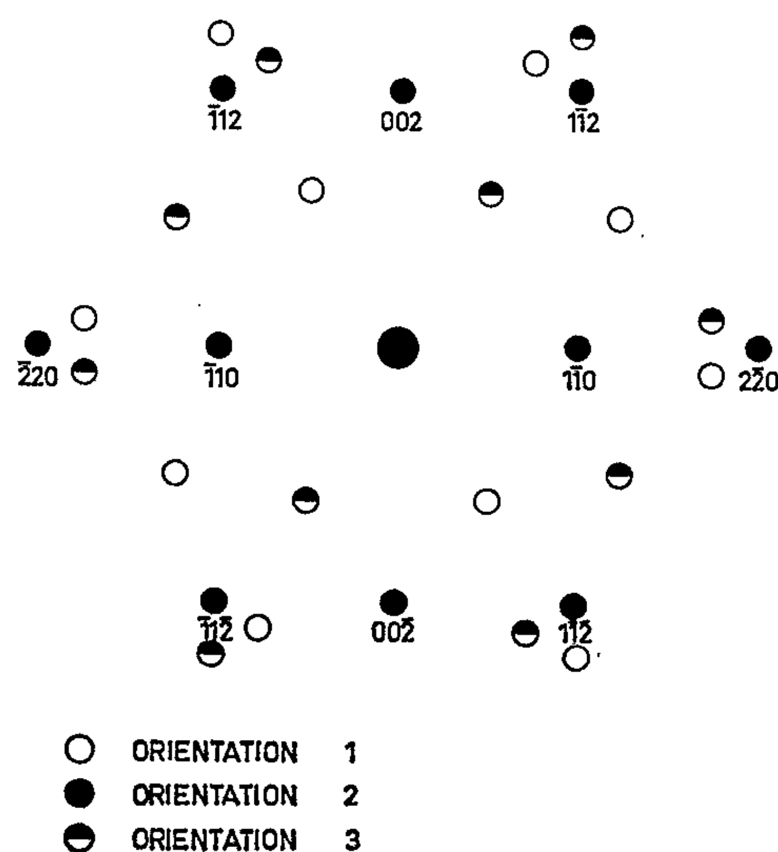


Fig. 2.

La vitesse d'évaporation se situe entre 5 et 17 Å/s.

Nous savons que ces lames présentent une surface très plane, parallèle au plan cristallographique (111) de l'argent (1).

Les lames ainsi obtenues sont ensuite, toujours sous le même vide, portées à une température de 330°C. Le fer ou le chrome sont alors déposés. Dans l'un et l'autre cas, l'évaporation est arrêtée quand la couche

atteint une épaisseur de 1000 Å, les vitesses d'évaporation utilisées étant comprises entre 3 et 14 Å/s.

L'étude structurale effectuée en diffraction électronique par transmission, après décollement des couches métalliques du support, permet de déterminer que pour le fer et le chrome, l'orientation sur l'argent est la même, soit

$$(110)_{\text{dépôt}} // (111)_{\text{Ag}},$$
$$[001]_{\text{dépôt}} // [1\bar{1}0]_{\text{Ag}}.$$

Il apparaît de plus, deux autres orientations se déduisant de la première par une rotation de — 60 et + 60° autour d'un axe perpendiculaire à la surface du substrat.

Le diagramme d'une couche de fer (*fig.* 1) est constitué, comme l'indique le schéma (*fig.* 2) de la superposition des diagrammes simples correspondants à chacun des trois azimuts définis ci-dessus. Sur le diagramme d'une couche double d'argent et de chrome en orientation épitaxique (*fig.* 3) on distingue en plus des taches dues à l'argent et au chrome, les taches supplémentaires relatives au phénomène de double diffraction.

Dans les deux cas, les taches de diffraction correspondantes aux trois orientations sont d'intensité égale; ce qui laisse supposer l'existence d'une équipartition de ces trois orientations.

Les orientations observées correspondent à un accord paramétrique presque parfait entre les rangées [001] du fer et du chrome et les rangées $[1\bar{1}0]$ de l'argent. En effet, les paramètres suivant ces directions sont respectivement : 2,8665 Å pour le fer, 2,884 Å pour le chrome et 2,890 Å pour l'argent.

Si les résultats précédents sont identiques pour le fer et le chrome, l'étude des lames par microscopie électronique montre des différences accusées de granulométrie. Les figures 4 et 5 représentent les micrographies relatives aux deux métaux, pour un même grossissement de 80 000. Dans le cas du fer, la taille des cristallites, de l'ordre de 3 000 Å est suffisante pour qu'on y distingue le système de franges de moiré produit par la superposition des deux réseaux. Ces deux derniers donnant naissance à ce système sont les plans $(1\bar{1}0)$ de l'argent et les plans (001) du fer; l'interfrange calculé est de 410 Å, l'interfrange mesuré de 380 Å. Ceci permettant de déterminer sur chaque cristallite la direction [100]. On observe effectivement qu'ils sont à 60° les uns des autres.

Dans le cas du chrome, la taille des cristallites, de l'ordre de 250 à 300 Å, est très inférieure. On remarque de plus que, contrairement aux couches de fer, les plages sur lesquelles l'orientation est unique ne sont pas constituées que d'un seul cristal, mais d'un grand nombre de cristallites

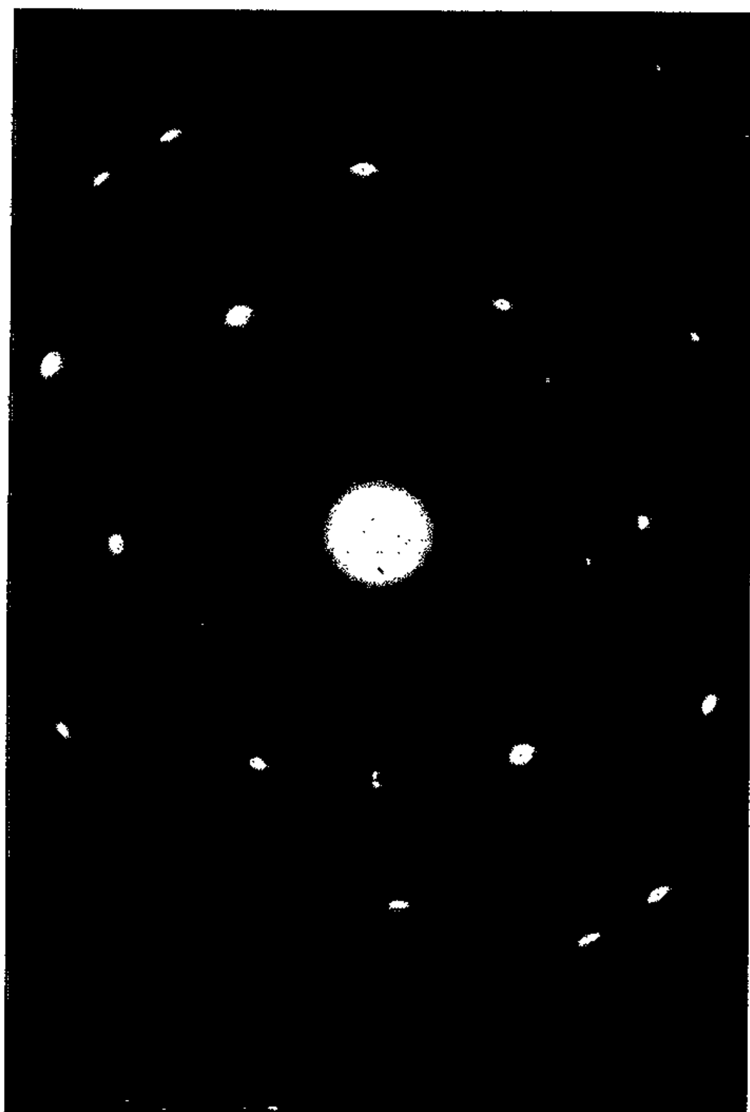


Fig. 1.

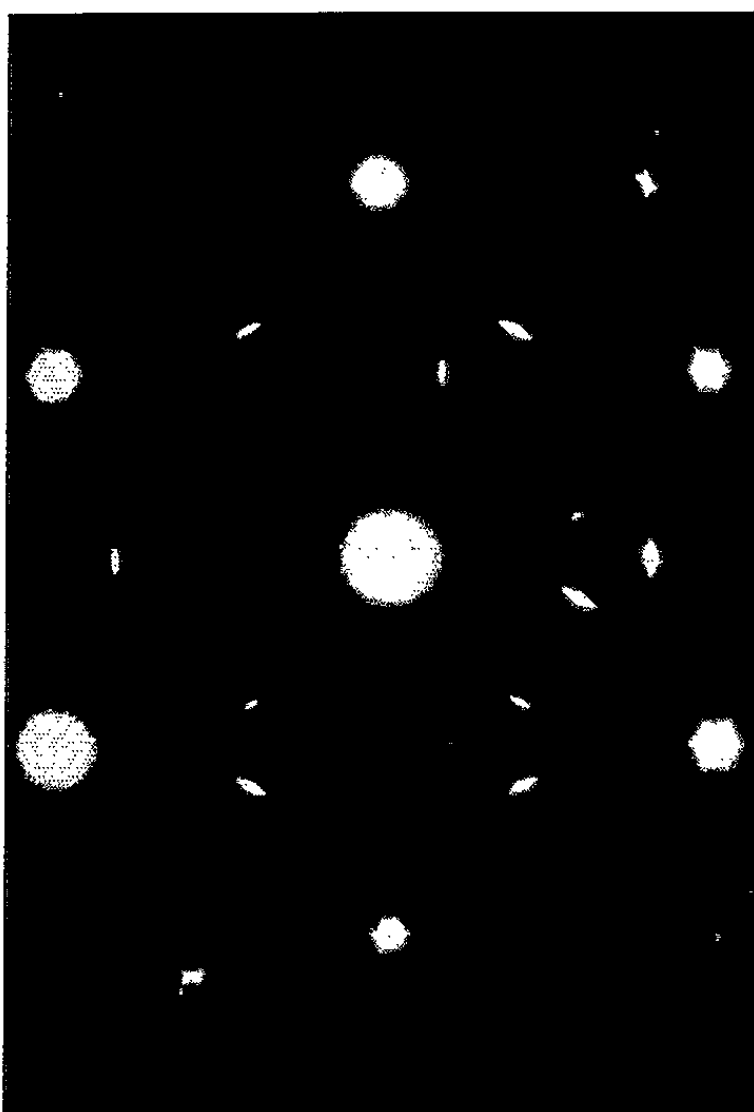


Fig. 3.



Fig. 4.

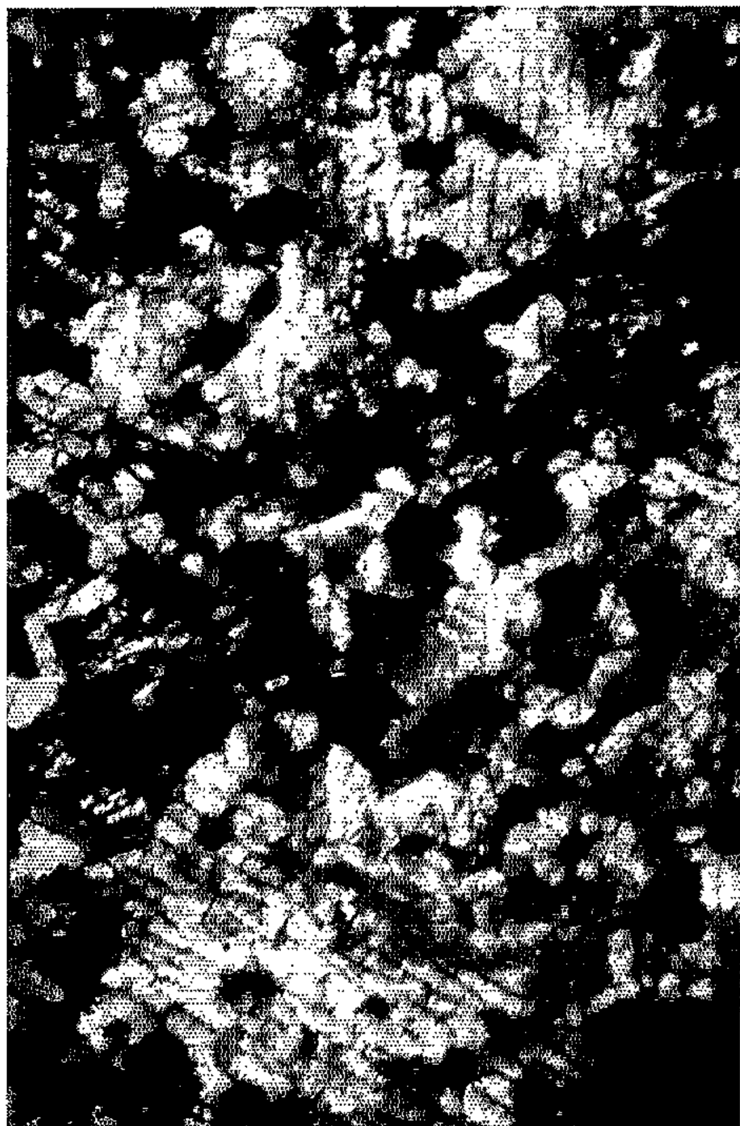


Fig. 5.

possédant de légères désorientations les uns par rapport aux autres. Cette observation est confirmée par l'allongement en forme d'arc des taches des diagrammes de diffraction correspondants.

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) D. W. Pashley, *Phil. Mag.*, 4, n° 39, 1959, p. 316-323.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal*,
B. P. n° 319, *Grenoble, Isère*.)

PHYSIQUE DE L'ÉTAT CRISTALLIN. — *Sur la théorie de l'effet Brillouin dans les milieux anisotropes.* Note (*) de M. **Louis Cecchi**, présentée par M. Alfred Kastler.

Moyennant une approximation, l'auteur établit les formules donnant les fréquences et les intensités diffusées pour des faisceaux d'orientation quelconque en théorie électromagnétique classique.

1.*a*. Supposons d'abord le milieu perturbé par une seule onde d'agitation thermique de vecteur d'onde $\vec{\chi}$ de fréquence N arbitraire à cela près qu'elle doit pouvoir se propager dans le cristal; le tenseur susceptibilité diélectrique $\hat{K}_0$ (dans le cristal au repos, d'axes $Oxyz$) est devenu $\hat{K} = \hat{K}_0 + \Delta\hat{K}(t)$, où $\Delta\hat{K}$ est relié par l'intermédiaire des constantes élasto-optiques de Pockels aux déformations créées par l'onde élastique; on peut écrire, avec $\delta\hat{K}$ indépendant du temps :

$$(1) \qquad \Delta\hat{K}(t) = \delta\hat{K} \sin 2\pi (Nt - \vec{\chi}.\vec{r} + \zeta) \quad (^1).$$

b. Soit $\vec{E}_0$ l'onde qui se propagerait dans le milieu au repos; l'onde réelle est $\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{e}$ avec $|\vec{e}| \ll |\vec{E}_0|$; on cherche une solution pour e en N, loin du cube diffusant τ centré sur l'origine (*fig.*). Nous avons montré par ailleurs ([2]) qu'il n'était pas possible de transposer directement les raisonnements de L. Brillouin dans le cas plus simple où K_0 et ΔK sont des scalaires ([1]). On peut cependant calculer $\vec{e}$ en supposant que τ rayonne comme une assemblée de dipôles de densité de polarisation :

$$(2) \qquad \hat{K}\vec{E} = \hat{K}_0\vec{E}_0 + \hat{K}_0\vec{e}_\tau + \Delta\hat{K}\vec{E}_0 + \Delta\hat{K}\vec{e}_\tau,$$

où $\vec{e}_\tau$ est le champ de diffusion dans τ. Dans (2) :

— le dernier terme est sûrement négligeable;

— une intégration prouve que le rayonnement du premier est nul pour tout volume diffusant fini en dehors de la direction de propagation du rayon incident (« destruction par interférence »);

— la preuve s'appliquerait au rayonnement de $\hat{K}_0\vec{e}_\tau$ si $\vec{e}_\tau$ avait une forme analytique suffisamment simple, mais la nature des équations de Maxwell de ce vecteur n'autorise pas une telle conclusion de façon évidente;

— si on l'admet cependant, en première approximation, il reste à étudier le rayonnement de $\vec{p} = \Delta\hat{K}\vec{E}_0$.

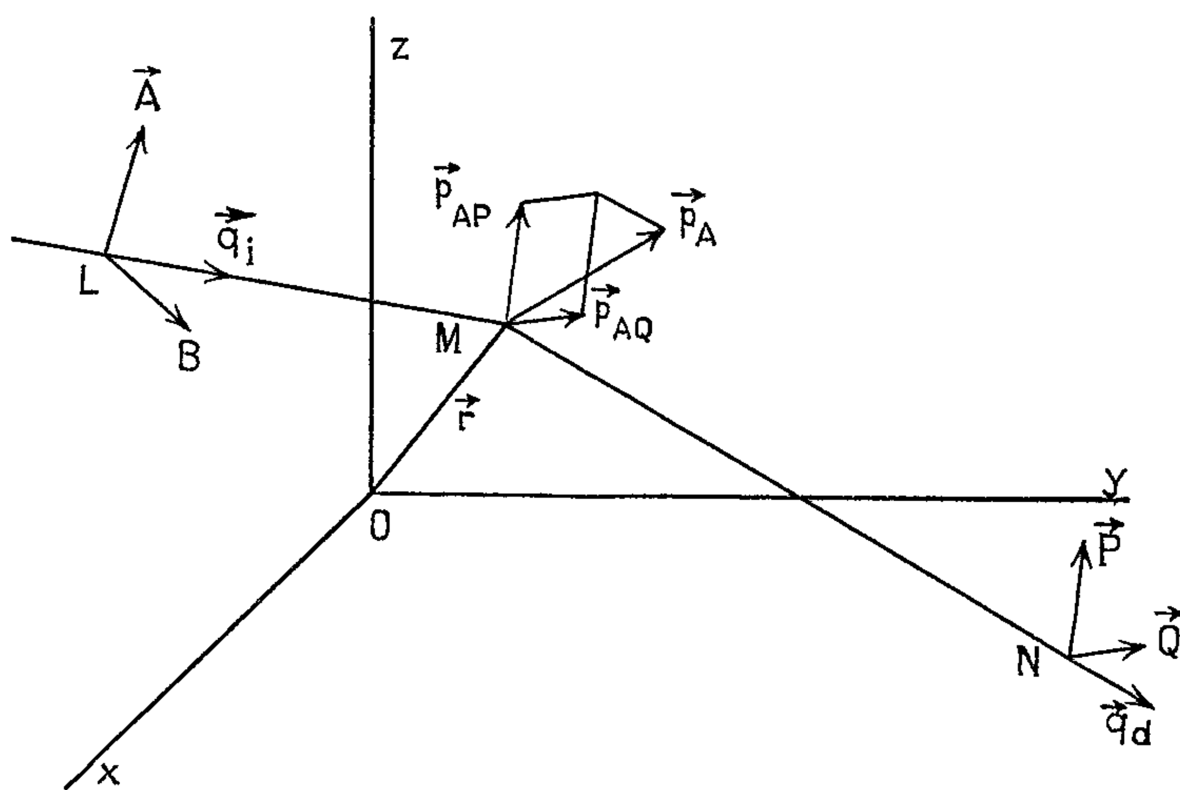
2.*a*. On décompose alors l'onde lumineuse incidente en $\vec{E}_A + \vec{E}_B = \vec{A}E_A + \vec{B}E_B$, où $\vec{A}$ et $\vec{B}$ sont les vecteurs unitaires des vibrations qui peuvent se propager sans déformation et l'onde diffusée, plane si

l'on est assez loin de τ ([3]), en $\vec{e}_P + \vec{e}_Q = \vec{P}e_P + \vec{Q}e_Q$ avec des notations semblables.

La polarisation $\vec{p}$ se décompose en $\vec{p}_A + \vec{p}_B = \Delta\hat{K}\vec{E}_A + \Delta\hat{K}\vec{E}_B$; $\vec{p}_A$ lui-même se projette sur un plan perpendiculaire à MN selon $\vec{p}_{AP} + \vec{p}_{AQ}$ (*fig.*); il en résulte que e_P et e_Q sont chacun la somme de deux termes tels que

$$e_{AP} = \frac{1}{c^2}\int_\tau \frac{\partial^2}{\partial t^2}\left[\vec{P}.\Delta\hat{K}\vec{E}_A\right]^* \frac{d\tau}{\rho}, \tag{3}$$

où le temps retardé a la valeur bien définie $t^* = t - (\rho/v_P)$ avec $\rho = MN$ et $v_P = c/n_P$ (n_P, indice de propagation pour la vibration polarisée suivant $\vec{P}$); ces termes doivent être étudiés séparément.



b. Le calcul est ensuite analogue à celui de la référence ([1]). L'intégration donne la valeur de e_{AP} et du vecteur de Poynting associé, faisant apparaître deux ondes diffusées de fréquence $\nu_e \pm N$. Il faut faire une sommation sur toutes les ondes élastiques des branches acoustiques pouvant se propager dans le cristal; seules interviennent pratiquement les ondes très voisines d'une « onde active » définie par sa longueur d'onde Λ_{AP} et sa normale $\vec{q}_{AP}$ avec

$$\Lambda_{AP} = \frac{\lambda_0}{\sqrt{n_A^2 + n_P^2 - 2n_A n_P \cos\theta}}, \tag{4}$$

$$\vec{q}_{AP} = \frac{n_P\vec{q}_d - n_A\vec{q}_i}{\left|n_P\vec{q}_d - n^A\vec{q}_i\right|} \tag{5}$$

($\vec{q}_i$, $\vec{q}_d$, vecteurs unitaires des rayons incident et diffusé; $\vec{q}_{AP}$, voisine de la bissectrice extérieure de l'angle θ de ces vecteurs, dépend en toute rigueur de la combinaison de polarisation AP, AQ, BP ou BQ considérée); à cette onde sont associées trois directions de vibration élastique $\vec{u}^s_{AP}$,

trois vitesses V^s_{AP} et trois fréquences N^s_{AP}. Les doublets de diffusion sont centrés sur les fréquences $\nu^s_{AP} = \nu_0 \pm N^s_{AP}$ et l'intensité décroît très rapidement de part et d'autre de ces valeurs; nous avons évalué la largeur b d'une raie à moins de 3.10^6 Hz d'après la forme des équations obtenues, mais cette évaluation ne tient évidemment pas compte d'un éventuel amortissement des ondes élastiques. Les écarts en fréquence sont donnés par

$$(6)\qquad \frac{\delta\nu^s_{AP}}{\nu_0} = \pm\frac{V^s_{AP}\lambda_0}{c\Lambda_{AP}} = \pm\frac{V^s_{AP}\sqrt{n^2_A + n^2_P - 2n_A n_P \cos\theta}}{c};$$

les quatre combinaisons de polarisation conduisent à des valeurs légèrement différentes, à cause surtout de la variation de la longueur d'onde active avec $\vec{q}_{AP}$ (les V^s_{AP} dépendent peu des faibles variations de direction de ce vecteur).

On trouve enfin que les deux composantes Stokes et anti-Stokes d'un doublet ont des intensités égales, ce qui est un résultat normal dans une théorie classique [pour une théorie quantique, *voir* (2), (5)]. En appelant I^s_{AP} l'intensité, au sens photométrique, d'une composante, mesurée dans le cristal, nous avons obtenu

$$(7)\qquad I^s_{AP} = \frac{\pi^2 k T}{2\lambda^4_0}\,\frac{n_P}{n_A}\,\frac{(\mathcal{K}^s_{AP})^2}{\mu(V^s_{AP})^2}\,a^3\,\mathcal{E}_A,$$

avec

k, constante de Boltzman;
T, température absolue;
μ, masse spécifique du cristal;
a, arrête du cube diffusant;
$\mathcal{E}_A$, éclairement de la face d'entrée de ce cube mesurée en lumière polarisée dans le cristal.

$\mathcal{K}^s_{AP} = \vec{P}.\delta\hat{K}^s_{AP}\vec{A}$, où $\delta\hat{K}^s_{AP}$ a pour composante (ij) :

$$n^2_i\, n^2_j \sum_{l,m} p^{lm}_{ij}\,(e_{lm})^s_{AP}$$

(n_i, indices principaux du cristal; p^{lm}_{ij}, composantes du tenseur des constantes élasto-optiques; $(e_{lm})^s_{AP}$, composantes d'un tenseur lié à l'onde active par

$$(e_{lm})^s_{AP} = \frac{1}{2}\left[q_l(u_m)^s + q_m(u_l)^s\right]_{AP}.$$

3.*a*. Dans les expériences entreprises pour vérifier les résultats de la théorie, avec $\theta = 90°$, le volume diffusant était un cylindre à base circulaire de diamètre d; compte tenu des pertes par réflexion à l'entrée et à la sortie du cristal, nous avons obtenu pour le flux diffusé dans l'angle solide ω, mesuré dans l'air, en lumière polarisée :

$$(8)\qquad \varphi^s_{AP} = D_{AP}\beta^s_{AP}\Phi_0 \quad \text{(pour une raie)} \quad \text{avec}\quad D_{AP} = \frac{\pi^3 k T\omega d n^4_A n^4_P}{(1+n_A)^2(1+n_P)^2};$$

$$(9)\qquad \beta^s_{AP} = \frac{(\mathcal{K}^s_{AP})^2}{n^4_A n^4_P \mu (V^s_{AP})^2}$$

(le coefficient $1/n_A^4 n_P^4$ est introduit pour que les β dépendent peu des indices); Φ_0, flux incident mesuré dans l'air en lumière naturelle.

Il faut encore tenir compte d'une correction « de mise au point » due à ce que des tranches de même surface du volume diffusant ne reçoivent pas des éclairements égaux; un calcul d'optique géométrique montre que le flux diffusé est inférieur de 1 à 1,5 % à la valeur (8) dans les conditions de nos expériences.

b. L'écart en fréquence d'une raie est ici donné par

$$(10) \qquad \frac{\delta\nu_{AP}^s}{\nu_0} = \pm \frac{V_{AP}^s \sqrt{n_A^2 + n_P^2}}{c};$$

en fait, d'après (6) il dépend de l'angle des rayons incident et diffusé et cet angle n'a pas une valeur unique à cause de l'ouverture des faisceaux et des dimensions finies de la source; il en résulte que l'énergie diffusée se répartit sur un ensemble de fréquences centrées sur la valeur moyenne (10). Nous avons calculé cette répartition et trouvé pour le profil apparent de la raie de diffusion créée par une raie excitatrice infiniment monochromatique une courbe Γ_{AP}^s, voisine d'un triangle, de largeur à mi-hauteur (dans les conditions des expériences)

$$(11) \qquad \gamma_{AP}^s \simeq 0,14\, \delta\nu_{AP}^s \quad (^5).$$

c. Les quantités β chiffrent très directement l'intensité du phénomène de diffusion; nous avons programmé leur calcul et celui des $\delta\nu$ sur I. B. M. 1620 (on n'aboutit à des expressions littérales simples que pour des orientations particulières des faisceaux incident et diffusé). La comparaison des valeurs théoriques des β, des $\delta\nu$ et des γ aux valeurs expérimentales obtenues par interférométrie dans l'ultraviolet fera l'objet de prochaines Notes.

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) L. Brillouin, *Ann. Phys.*, 17, 1922, p. 88.
(2) I. Tamm, *Z. Physik*, 60, 1930, p. 345.
(3) J. A. Stratton, *Théorie de l'Électromagnétisme*, Dunod, Paris, 1961.
(4) J. Barriol, J. Chapelle et L. Taurel, *J. Chim. Phys. et Phys. Chim. Biol. Fr.*, 51, nos 7-8, 1954, p. 331.
(5) L. Cecchi, *Thèse*, Montpellier, 1964.

(*Laboratoire de Physique de l'État cristallin, Faculté des Sciences, Chemin des Brusses, Montpellier, Hérault.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire de gaz polaires perturbés par des gaz étrangers.* Note (*) de MM. **Gérard Widenlocher** et **Élie Dayan**, présentée par M. Jean Lecomte.

Étude en résonance magnétique nucléaire (R. M. N.) de l'effet de la perturbation des gaz polaires HBr, H_2S, CH_3Cl, $(CH_3)_2O$, par des gaz étrangers, cet effet se traduisant par un déplacement du signal de résonance vers les champs décroissants. L'étude de cette perturbation permet d'introduire des constantes qui, au premier ordre près, sont des facteurs de proportionnalité entre le déplacement observé et le champ électrique induit au niveau de la molécule polaire; il a été possible de donner une signification physique à ces constantes et notamment de les relier à la polarisabilité suivant l'axe de liaison X—H de la molécule perturbée.

L'effet de la pression sur la position de la raie de résonance du proton de certaines molécules polaires à l'état gazeux a été l'objet d'études antérieures [(1) à (4)]; cet effet se décompose de la façon suivante :

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{\sigma_1}{V_m} + \frac{\sigma_2}{V_m^2} + \ldots \quad (^5),$$

où σ représente la constante d'écran de la molécule étudiée et V_m le volume moléculaire. Pour des pressions modérées, ce développement limité au

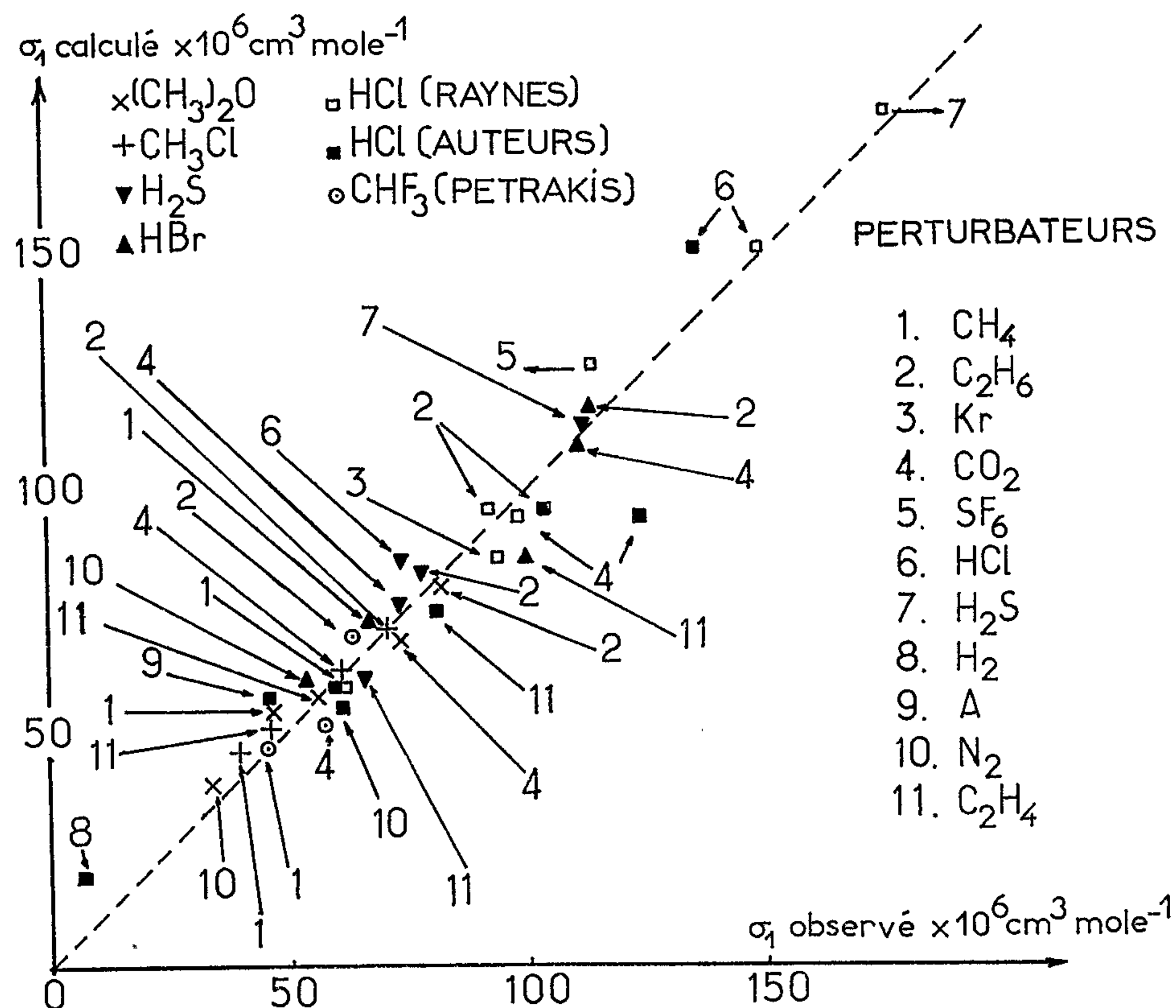


Fig. 1.

TABLEAU I.

Molécule étudiée.	HCl.	HBr.	H_2S.	CH_3Cl.	$(CH_3)_2O$.
$A.10^{12}$ u. é. s.	40	65	26	8	16
$B.10^{18}$ »	0,38	1,60	0,65	0,30	1,00

TABLEAU II.

Mol. act.	Pert.	H_2.	A.	N_2.	CH_4.	C_2H_6.	C_2H_4.	CO_2.	HCl.	H_2S.
	$(\sigma_1)_b$........	8	41	24	36	56	39	44	46	53
HCl	$(\sigma_1)_E$.......	–	12	21	17	25	24	46	98	–
	$(\sigma_1)_W$.......	–	3,7	4	5	8	5	4	6	–
	$(\sigma_1)_C$.......	–	56,7	49	58	89	68	94	150	–
	$(\sigma_1)_O$.......	7	46	54	54	98	72	124	136	–
HBr	$(\sigma_1)_E$.......	–	–	21	18,8	29,5	28,5	48,5	–	–
	$(\sigma_1)_W$.......	–	–	12,7	16,7	22,6	18,5	15	–	–
	$(\sigma_1)_C$.......	–	–	57,7	71,5	108	86	108	–	–
	$(\sigma_1)_O$.......	–	38	54	67	114	100	112	–	–
H_2S	$(\sigma_1)_E$.......	–	–	–	9	13,6	13,2	22,7	30	52
	$(\sigma_1)_W$.......	–	–	–	7,5	9,9	7,9	6,5	9	8,2
	$(\sigma_1)_C$.......	–	–	–	52,5	79,5	60	73	85	113
	$(\sigma_1)_O$.......	6	35	–	40	78	66	73	92,5	112
$(CH_3)_2O$	$(\sigma_1)_E$.......	–	–	8	7	9	9	15	–	–
	$(\sigma_1)_W$.......	–	–	7	10	12	10	8	–	–
	$(\sigma_1)_C$.......	–	–	39	53	77	58	67	–	–
	$(\sigma_1)_O$.......	–	–	34	47	78	56,5	73	94	–
CH_3Cl	$(\sigma_1)_E$.......	–	–	–	5	7,7	7,1	12	–	–
	$(\sigma_1)_W$.......	–	–	–	3	4,1	3,3	3	–	–
	$(\sigma_1)_C$.......	–	–	–	44	67,8	49,4	59	–	–
	$(\sigma_1)_O$.......	–	35	–	40	72	46	62	–	–

premier ordre permet de prévoir une variation linéaire de σ en fonction de la densité et ce résultat est effectivement confirmé par l'expérience.

Par ailleurs ([6]),

$$\sigma_1 = \frac{2\pi}{3}\chi_m - A\overline{E_z} - B(\overline{E^2} + \overline{F^2}).$$

χ_m est la susceptibilité molaire et $(2\pi/3)\chi_m$ le terme correctif correspondant à l'utilisation d'un échantillon de forme cylindrique.

$\overline{E_z}$ est la valeur moyenne du champ électrique induit le long de la liaison X—H, $\overline{E^2}$ la valeur moyenne du carré de ce champ et $\overline{F^2}$ la moyenne du carré du champ dû aux forces de dispersion.

A et B représentent des constantes qui, jusqu'à présent, n'ont pu être fixées qu'empiriquement pour les molécules complexes. Il faut citer cependant la détermination théorique de la constante B ([7]) pour l'atome d'hydrogène et de A et B pour la liaison C—H ([8]) (il s'agit simplement d'un ordre de grandeur obtenu à partir d'un modèle simplifié).

Mais il faut noter que, jusqu'à présent, les études expérimentales n'ont eu pour objet que les molécules HCl et CHF_3. Pour essayer d'interpréter les

valeurs de A et B, nous avons donc étudié d'autres molécules polaires : HBr, H_2S, $(CH_3)_2O$, CH_3Cl et NH_3.

Nos conditions expérimentales ont déjà été précisées [(8), (9), (10)]; nous devons rappeler simplement que les essais ont été effectués à l'aide d'un spectromètre Variàn A 60, à pression constante (30 bars) et température ambiante, le tétraméthysilane étant utilisé comme repère externe.

Nous avons porté les résultats dans les tableaux I et II ci-dessous, en ne faisant pas figurer ceux relatifs à NH_3 pour lequel les valeurs de σ_1, quel que soit le perturbateur, sont pratiquement négligeables.

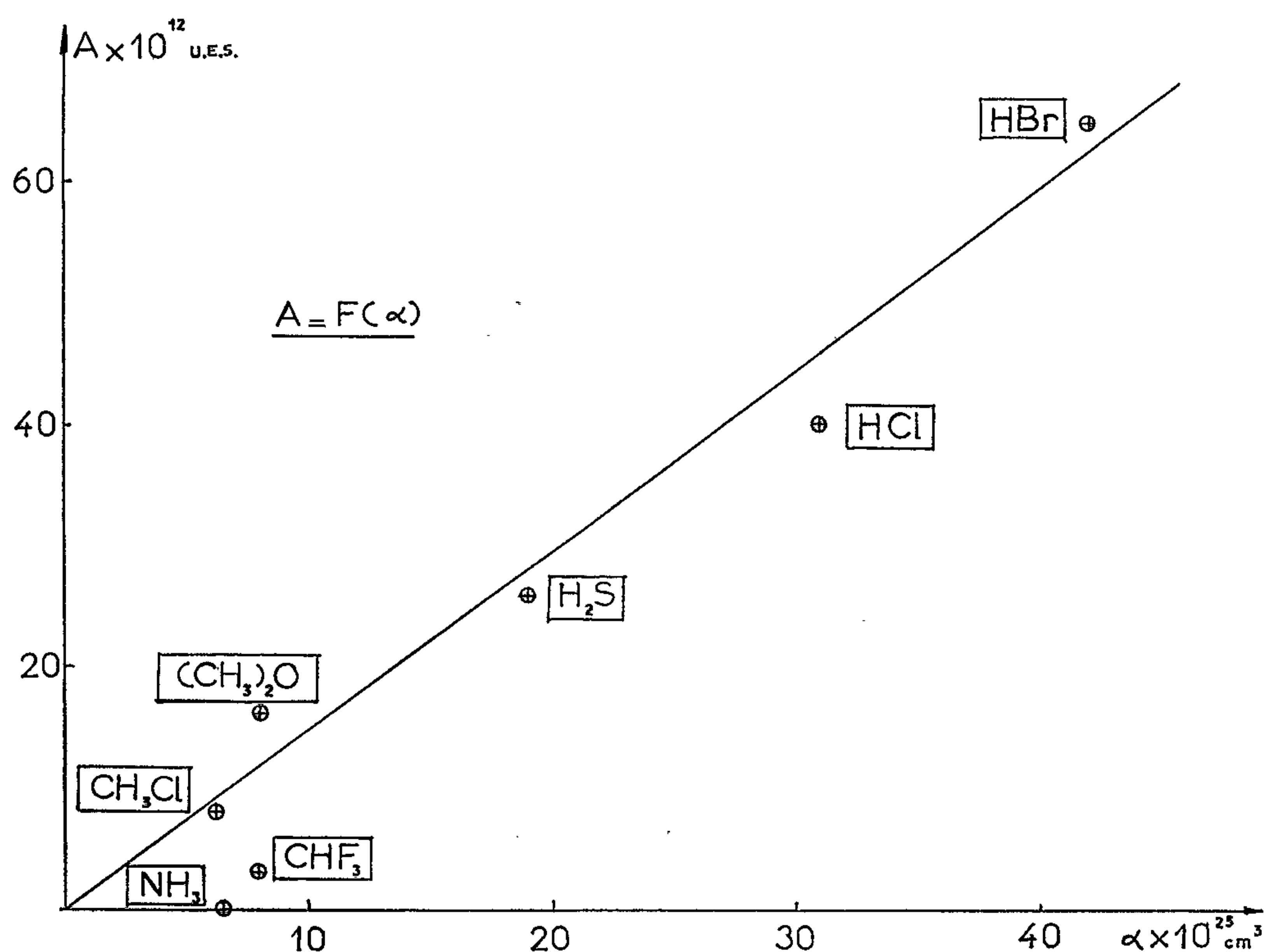


Fig. 2.

Les constantes A et B ont été déterminées graphiquement pour les différents gaz polaires étudiés et les données σ_1 recalculées à partir de ces constantes. La figure 1 représente la dispersion de nos valeurs expérimentales et de celles obtenues par Raynes (2) et Petrakis (3). On remarque que la loi $\sigma_1 = (\sigma_1)_b - [A\overline{E}_z - B(\overline{E^2} + \overline{F^2})]$ est bien vérifiée et que A est positif pour tous les gaz étudiés, ce qui indique que le moment polaire a la direction X → H; on interprète facilement ce résultat tout au moins de façon qualitative : une valeur positive de A correspond à une diminution de l'effet d'écran sur le noyau, donc à une dispersion du nuage électronique autour du proton et, par suite, à un champ électrique induit dirigé dans le sens X → H.

Nous nous intéresserons plus particulièrement à la constante A, car l'erreur sur la détermination de B est beaucoup plus grande et cette incertitude empêche toute conclusion. Buckingham ([6]) a obtenu théoriquement, à partir d'un travail de Marshall ([7]), la constante A pour la liaison C—H; il a été amené à prendre pour A le champ électrique agissant sur le noyau H dans une liaison X—H et il a utilisé un modèle de ce champ en λ/R^2, λ étant une charge positive située à la distance R de H. Ce modèle étant trop simplifié, nous avons cherché à relier la valeur de A à une grandeur plus caractéristique de la liaison, la polarisabilité suivant la direction de la liaison, comme cela a été suggéré par Raynes ([2]).

La figure 2 représente les variations de A en fonction de la polarisabilité moyenne de la liaison. Pour les molécules formées de deux atomes différents, A semble dépendre directement de la polarisabilité; par contre, la dispersion est plus grande dans le cas de la liaison C—H, où il s'agit de molécules polyatomiques, ce qui peut provenir de la perturbation causée à la polarisabilité de la liaison par le troisième noyau.

En conclusion, il semble intéressant d'étendre l'étude de la perturbation de gaz polaires par des gaz étrangers en augmentant la pression (pour obtenir une plus grande précision dans la détermination des constantes), ou en faisant varier la température, ou encore en choisissant d'autres atomes plus sensibles que l'hydrogène à l'effet d'induction électrique [fluor, par exemple ([11])].

(*) Séance du 14 juin 1965.

([1]) S. Gordon et B. P. Dayley, *J. Chem. Phys.*, 34, 1961, p. 1084.
([2]) W. T. Raynes, A. D. Buckingham et H. J. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 3481.
([3]) L. Petrakis et H. J. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 2731.
([4]) G. Widenlocher, E. Dayan et B. Vodar, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4242.
([5]) A. D. Buckingham et J. A. Pople, *Disc. Farad. Soc.*, 22, 1956, p. 17.
([6]) A. D. Buckingham, *Can. J. Chem.*, 38, 1960, p. 300.
([7]) T. W. Marshall et J. A. Pople, *Mol. Phys.*, 1, 1958, p. 199.
([8]) R. Freymann, Communication privée, 1963.
([9]) E. Dayan et G. Widenlocher, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 883.
([10]) G. Widenlocher, E. Dayan et B. Vodar, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2584.
([11]) L. Petrakis et H. J. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 1563.

(*Laboratoire des Hautes Pressions, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise* et *Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Sorbonne, Paris.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Confirmation de l'existence de trois formes du nitrate de cobalt hexahydraté.* Note (*) de Mlle **Paulette Pouillen**, MM. **Maurice J. Bernard** et **Michel Massaux**, présentée par M. René Lucas.

L'existence de trois formes du nitrate de cobalt hexahydraté a été confirmée par des mesures de diffraction des rayons X effectuées à basse température.

L'un de nous [(1), (2)] a mis en évidence, par analyse thermique et dilatométrie, au cours de cycles thermiques effectués entre 25 et — 180°C, l'existence de trois formes de $Co(NO_3)_2\,6H_2O$, appelées α, β, γ.

a. La forme α est stable à la température ordinaire.

b. La forme β, obtenue à 0°C par refroidissement lent, reste stable au réchauffement jusqu'à 18°C.

c. La forme γ, obtenue à partir de — 75°C par refroidissement rapide, reste stable au réchauffement jusqu'à — 34°C où elle se transforme à son tour en la forme β.

1. La forme α cristallise dans le système monoclinique : Jayaraman (3) a déterminé les paramètres de la maille :

$$a = 15{,}09\,\text{Å},\quad b = 6{,}12\,\text{Å},\quad c = 12{,}69\,\text{Å},\quad \beta = 119^\circ.$$

L'étude de cette forme a été effectuée avec notre appareillage, à titre de contrôle, par une méthode diffractométrique (diffractomètre C. G. R.) et par une méthode photographique (chambre Seemann-Bohlin dissymétrique), le rayonnement utilisé étant K_α du cobalt. Les résultats de cette vérification figurent dans la deuxième colonne du tableau I ci-dessous et sont en excellent accord avec les valeurs calculées à partir de ceux de Jayaraman (3). Dans la première colonne du tableau, nous avons indiqué les données du fichier A. S. T. M. (4). Une étude de cette forme a également été faite par Weigel, Imelik et Prettre (5).

2. L'étude de la forme β du nitrate de cobalt hexahydraté a été effectuée au diffractomètre et sur chambre Seemann-Bohlin. L'échantillon a été refroidi, soit lentement jusqu'à environ — 10°C, soit rapidement jusqu'à — 180°C et ensuite réchauffé avant d'être exposé aux rayons X, sans toutefois atteindre la température de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$; la température pendant la durée de l'expérience a été fixée à 10°C. Les résultats ainsi obtenus figurent dans la troisième colonne du tableau I et dans la quatrième colonne du tableau II.

Dans le tableau II, nous avons mis en parallèle les distances interréticulaires de la forme β de $Co(NO_3)_2\,6H_2O$ et de la forme α de $Zn(NO_3)_2\,6H_2O$. La forme α du nitrate de zinc hexahydraté est la forme stable à la température ordinaire. L'étude de sa structure a été faite en 1958 par Ferrari et Braibanti (6). Plus récemment, Weigel, Imelik et Prettre (5)

TABLEAU I.

$Co(NO_3)_2 6H_2O$ α.		$Co(NO_3)_2 6H_2O$ β.	$Co(NO_3)_2 6H_2O$ γ.
d (Å) ASTM	d (Å) mesuré.	d (Å) mesuré.	d (Å) mesuré.
6,65	6,63	6,40	5,46
5,85	5,85	5,49	5,11
5,575	5,57	5,14	4,39
5,44	5,44	4,22	4,04
4,62	4,61	3,625	3,91
3,86	3,86	3,50	3,69
3,71	3,71	3,39	3,30
3,51	3,50	3,31	2,96
3,42	3,42	3,20	2,90
3,28	3,30	3,06	2,64
3,16	3,15	3,02	2,59
3,07	3,065	2,98	2,49
2,95	2,98	2,83	2,32
2,91	2,91	2,76	2,16
2,84	2,83	2,745	2,08
-	-	-	-
-	-	-	-
-	-	-	-

ont également publié les principales raies de diffraction. Les résultats que nous avons personnellement obtenus, au diffractomètre ou sur chambre Seemann-Bohlin, figurent, pour information, dans la première colonne du tableau II. Les distances interréticulaires de ce corps, indiquées dans la deuxième colonne, ont été calculées à partir des données de Ferrari et Braibanti (6) : Groupe spatial P *na*.

$$a = 12{,}58 \text{ Å}, \quad b = 6{,}29 \text{ Å}, \quad c = 12{,}24 \text{ Å}.$$

On constate un parallélisme presque parfait entre ces distances interréticulaires et celles que nous avons mesurées pour la forme β du nitrate de cobalt. Ce fait nous a alors conduits à supposer cette forme orthorhombique et à l'indexer par la méthode de Lipson (7). Les paramètres résultant de cette indexation sont les suivants : $a = 12{,}75$ Å; $b = 6{,}33$ Å; $c = 12{,}21$ Å. Nous avons reporté dans le tableau II les distances interréticulaires obtenues, à titre de vérification, par un calcul utilisant ces paramètres (colonne 5). Il paraît donc probable que la forme β du nitrate de cobalt soit une forme orthorhombique. Toutefois, il serait indispensable d'effectuer des diagrammes de cristal tournant pour vérifier cette hypothèse. Signalons que Weigel et coll. (5) n'ont pas obtenu cette forme β du nitrate de cobalt.

3. L'étude de la forme γ du nitrate de cobalt hexahydraté a été effectuée avec une chambre Debye-Scherrer équipée pour basses températures (8). L'échantillon, scellé dans un tube de verre de Lindemann, a été refroidi

rapidement et maintenu à — 110°C. Les résultats concernant cette nouvelle forme γ figurent dans la quatrième colonne du tableau I. En les comparant avec ceux relatifs aux formes α et β, il semble certain qu'on soit en présence d'une nouvelle forme cristalline de $Co(NO_3)_2$ $6H_2O$. Pour compléter l'étude de cette dernière forme, il serait également nécessaire d'effectuer des diagrammes de cristal tournant mais ceci n'a pu encore être fait et paraît difficile à réaliser car la transformation de — 75°C s'est jusqu'ici accompagnée de l'éclatement du cristal (1).

4. Nous avons enregistré sur un *même* échantillon, au cours d'un cycle thermique, les diagrammes suivants : température ordinaire (forme α); — 110°C (forme γ); 10°C (forme β); température ordinaire (forme α). Nos résultats sont en accord avec le cycle schématique proposé antérieurement [(1), (2)].

TABLEAU II.

$Zn(NO_3)_2 6H_2O$ α			$Co(NO_3)_2 6H_2O$ β.	
d (Å) mesuré.	d (Å) calculé.	Indices.	d (Å) mesuré.	d (Å) calculé.
6,41	6,43	200	6,40	6,39
5,55	5,53	102	5,49	5,50
5,13	5,13	111	5,14	5,16
4,22	4,22	211	4,22	4,23
3,63	3,62	212	3,625	3,62
3,52	3,51	302	3,50	3,485
3,40	3,40	311	3,39	3,385
3,32	3,31	113	3,31	3,30
3,21	3,215	400	3,20	3,19
3,14	3,125	020		3,20
3,08	3,06	312	3,06	3,06
3,03	3,05	004	3,02	3,05
2,96	2,96	121	2,98	2,975
2,83	2,83	220	2,83	2,83
2,775	2,78	411	2,76	2,77
2,74	2,74	122	2,745	2,740
	2,76	204		2,744
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) P. POUILLEN, *Thèse*, Clermont-Ferrand, 1965.

(2) P. POUILLEN et J. SAUREL, *J. Phys.*, 24, n° 7, 1963, p. 572.

(3) A. JAYARAMAN, *Proc. Ind. Acad. Sc.*, A, 47, 1958, p. 147.

(4) *X Ray Powder Data File*, A. S. T. M., Philadelphia, 12-573.

(5) D. WEIGEL, B. IMELIK et M. PRETTRE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 4, 1964, p. 836.

(6) A. FERRARI et A. BRAIBANTI, *Ann. Chim. Italie*, 48, 1958, p. 1232.

(7) LIPSON, *Acta Cryst.*, 2, 1949, p. 43.

(8) R. AUBY, M.-J. BERNARD et M. MASSAUX (à paraître).

(*Laboratoire de Thermodynamique, Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la détermination de l'ordre cinétique de la réaction des carbones avec l'oxygène.* Note (*) de MM. **Paul Rebaudières** et **Henri Guérin**, présentée par M. Georges Chaudron.

On démontre l'existence d'un ordre cinétique dans la réaction du carbone avec l'oxygène aux températures inférieures à 1000°C, que cette réaction soit catalysée ou non.

Ce résultat n'est pas valable si le degré d'avancement de la réaction et sa vitesse sont trop élevés. La valeur trouvée, comprise entre 0,5 et 0,8, dépend des conditions expérimentales.

La plupart des auteurs [(1) à (6)] étudiant la vitesse de gazéification du carbone par l'oxygène montrent que cette réaction possède un ordre cinétique, donc qu'on peut écrire : $V = Kp_{O_2}^n$, mais les valeurs qu'ils attribuent à n varient entre 0 et 1 suivant les conditions expérimentales et plus particulièrement selon le domaine de pression examiné.

D'autre part, toutes les recherches poursuivies à cet effet portent sur des graphites, carbones en général relativement purs. Seul H. Amariglio (7) a étudié le comportement d'un graphite souillé par l'introduction, sur sa surface réactive, de traces d'un sel de plomb : dans ce cas la réaction qui est catalysée ne posséderait pas d'ordre relativement à la pression d'oxygène.

Nous avons donc abordé l'étude de l'influence de la pression d'oxygène sur l'oxyréactivité des carbones avec deux préoccupations principales :

1° existe-t-il un ordre dans le cas des réactions catalysées par les impuretés minérales ?

2° s'il existe, comme c'est le cas pour la réaction non catalysée, sa valeur dépend-elle des conditions expérimentales ?

Nous avons examiné les comportements de carbones très différents, et plus particulièrement d'un graphite G. F. E. C. (8) (n° 1) très pur (taux de cendres inférieur à 10.10^{-6}), d'un coke de saccharose traité à 2 500°C (environ 10.10^{-6} de cendres) et enfin de carbones très cendreux (5 à 10 %) comme les cokes métallurgiques déjà étudiés au laboratoire [(9), (10)].

On a appliqué la méthode dite de la variation de pression partielle d'oxygène, en préparant des mélanges d'oxygène et d'azote à l'aide de pompes doseuses volumétriques Wösthoff. Ce dispositif expérimental permet d'une part de connaître la pression d'oxygène avec une précision de 0,2 %, et d'autre part de réaliser des mélanges dont la pression partielle d'oxygène comprise entre 0,76 et 760 mm de mercure ou 10^{-3} et 1 atm, peut donc varier dans un rapport égal à 1000, alors que, pour les domaines étudiés dans les travaux antérieurs, les rapports des valeurs des pressions extrêmes n'excèdent pas 20.

Les variations de la vitesse de la réaction, mesurée par la méthode gazométrique [(9), (10)] sur des grains de diamètres compris entre 0,4 et 1 mm, ont été déterminées pour un degré d'usure donné en opérant des changements de pression partielle d'oxygène en cours de réaction.

On a ainsi constaté que dans le cas de la réaction non catalysée il fallait attendre environ 20 mn (à 600°C) avant que la vitesse prenne une valeur stationnaire correspondant à la nouvelle pression. Par contre pour la réaction catalysée, la vitesse de réaction s'adapte instantanément. On obtient d'autre part des résutlats comparables quand on opère les

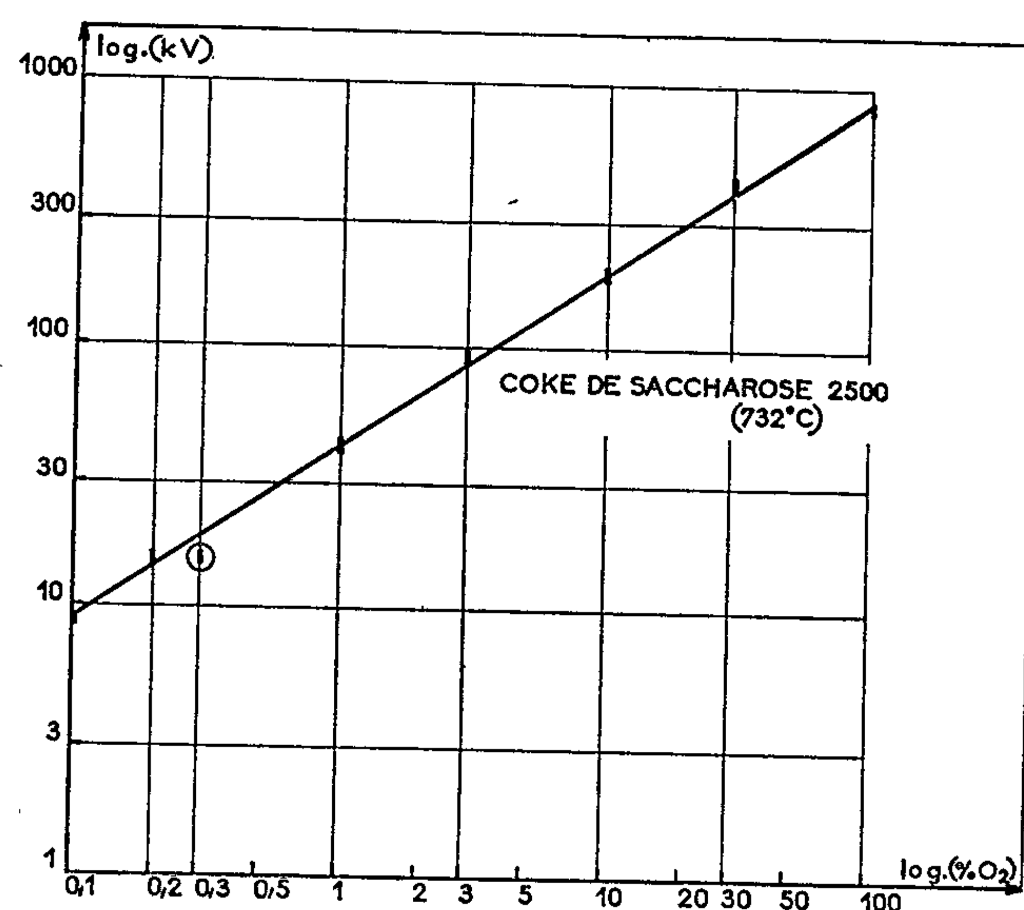


Fig. 1. — Influence de la pression partielle d'oxygène sur les valeurs de la vitesse de réaction.

changements de pression partielle, soit par valeurs croissantes, soit par valeurs décroissantes, à la condition d'éviter, grâce à une vitesse de réaction suffisamment lente, de faire varier sensiblement le degré d'usure.

Cette méthode par paliers de pression partielle d'oxygène permet d'étudier les variations de log V en fonction de log P_{O_2}, ou ici log (% O_2), puisque la pression totale du mélange demeure égale à 1 atm. La figure 1 montre que dans le cas du coke de saccharose à 732°C les points correspondants s'alignent sur une droite de pente $n = 0{,}66$, valeur définie avec une précision de l'ordre de 1 %, compte tenu d'une indétermination de 5 % sur la valeur de la vitesse de réaction.

Il est cependant difficile de choisir des conditions expérimentales telles que la pression varie au cours d'un même essai dans un rapport de 1000 comme dans l'exemple précédent; en général, ce rapport est égal à 100 et parfois à 10; la précision de la détermination de n s'établit alors entre 2 et 5 %.

Pour tous les produits examinés ici, qu'ils soient purs ou souillés par la présence de matières minérales, nous avons trouvé par cette méthode le résultat suivant, qui semble présenter un caractère général : il existe toujours, dans l'intervalle exploré : 10^{-3}—1 atm, un ordre dont la valeur est donnée par la pente de la droite du diagramme log V, log (% O_2), et cette valeur ne dépend pas du domaine des pressions partielles d'oxygène.

Nous avons cependant constaté que, pour des degrés d'usure importants et une température relativement élevée ou, plus précisément, qui correspond à une grande vitesse de réaction pour un carbone donné, il n'existe pas

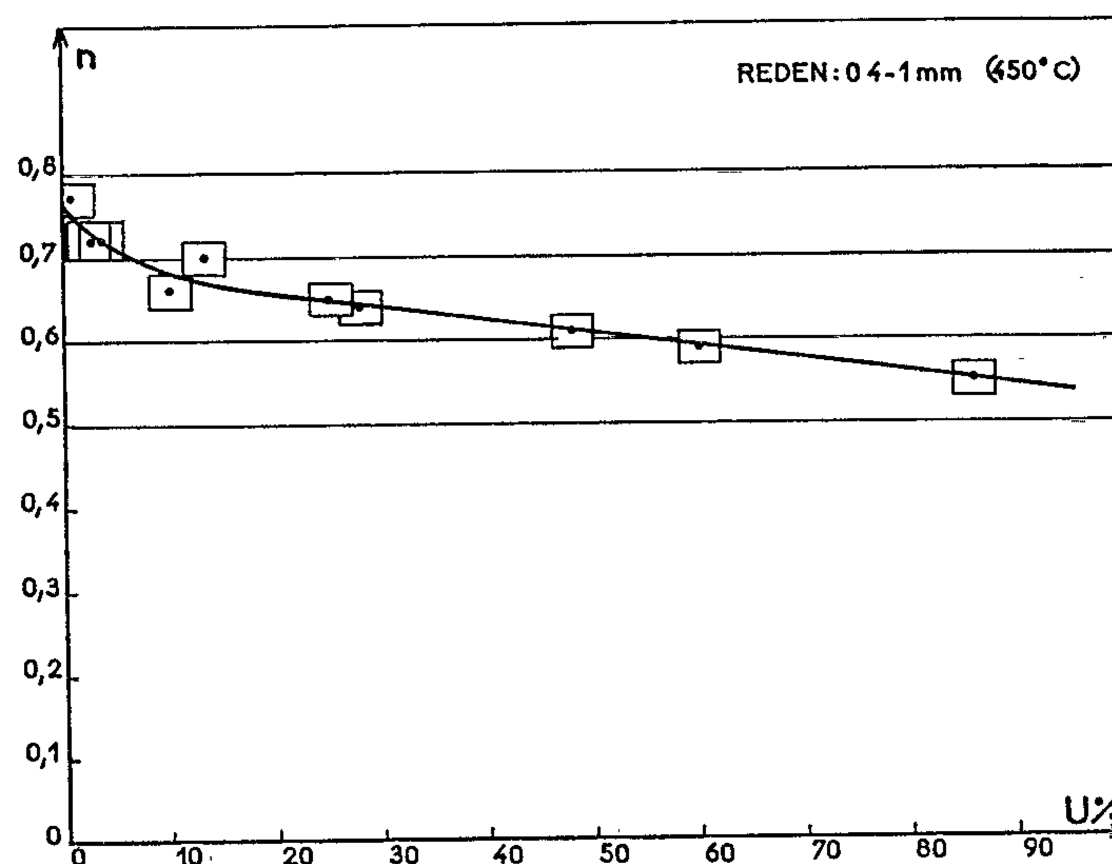


Fig. 2. — Variations de l'ordre cinétique en fonction du degré d'avancement de la réaction.

d'ordre, car l'ordre défini comme la pente de la courbe du diagramme log V, log (% O_2) varie avec la pression partielle d'oxygène.

On observe en particulier un tel phénomène pour le coke métallurgique de Reden quand U > 80 % à 600°C, et pour le graphite G. F. E. C. n° 1 quand U > 95 % à 700°C. On est alors amené, comme l'a fait H. Amariglio (7), à définir approximativement deux ordres dont les valeurs sont

pour le premier carbone :

$$n = 0{,}63 \quad \text{si } p_{O_2} < 270 \text{ mmHg} \qquad \text{et} \qquad n = 0{,}43 \quad \text{si } p > 270 \text{ mmHg}$$

et pour le second :

$$n = 0{,}73 \quad \text{si } p < 290 \text{ mmHg} \qquad \text{et} \qquad n = 0{,}52 \quad \text{si } p > 290 \text{ mmHg}.$$

L'analogie remarquable avec les résultats de cet auteur, qui étudiait un graphite souillé par un sel de plomb, permet de supposer que dans les deux cas le régime de la combustion est très particulier : il correspondrait à la

gazéification d'un carbone à la surface duquel la concentration en impuretés minérales serait anormalement élevée, par suite d'un dépôt artificiel ou d'une accumulation des cendres en fin de combustion.

En dehors de ces circonstances, dans tous les cas de régime de combustion normale, on trouve par contre une valeur de l'ordre indépendante du domaine de pression étudié mais variant au cours de l'avancement de la réaction comme le montre la courbe de la figure 2.

Cette courbe, relative à un coke métallurgique, établit clairement que la valeur de n dépend considérablement du degré d'usure de l'échantillon de carbone.

Des variations aussi importantes ont été observées pour d'autres carbones : toutefois, que la réaction soit catalysée ou non, la valeur de n reste comprise entre 0,5 et 0,8.

Nous avons de plus constaté que cette valeur est une fonction complexe de la température et du diamètre des grains.

(*) Séance du 14 juin 1965.

(1) G. Hennig, *Proc. of the 5th Conf. on Carbon*, 1, 1962, p. 143.
(2) N. S. Horton, *Proc. of the 5th Conf. on Carbon*, 2, 1962, p. 233.
(3) G. Blyholder et H. Eyring, *J. Phys. Chim.*, 61, 1957, p. 682.
(4) E. A. Gulbransen et K. F. Andrew, *Ind. Eng. Chem.*, 44, 1952, p. 1034.
(5) L. Bonnetain, *Thèse Docteur ès sciences, Nancy*, 1958.
(6) J. B. Lewis, P. Connor et R. Murdoch, *Carbon* 2, 1964, p. 311-314.
(7) H. Amariglio, *Thèse Docteur ès sciences, Nancy*, 1962.
(8) G. F. E. C. : Groupe Français d'Étude des Carbones.
(9) P. Rebaudières et H. Guérin, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2341.
(10) M. Francois Y. Grillet, P. Rebaudières et H. Guérin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 371.

(*Laboratoire de Chimie des Gaz et des Combustibles de la Faculté des Sciences de Paris, Orsay, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *L'hydratation des ions et les maximums en Polarographie.* Note (*) de M. **Erwin Heintz**, présentée par M. Georges Champetier.

L'hypothèse émise par l'auteur, que les maximums de la polarographie avec une cathode vibrante en platine sont dus à l'hydratation des ions, se trouve confirmée par l'étude de SO_4Mg substance à volume apparent négatif et par la mise en évidence de l'augmentation de la résistance des solutions dans le voisinage de la cathode par suite de la déshydratation des ions pour SO_4Mg et diverses autres substances.

Dans des Notes précédentes [(2), (3)] nous avons montré que dans un montage polarographique à cathode vibrante l'hydratation des ions en solution donne lieu à des maximums d'intensité $i = i_v - i_0$, en soustrayant du courant i_v lorsque la cathode vibre le courant de repos i_0. Les ions hydratés lors de la réduction sur la cathode se déshydratent et diluent de ce fait le solvant, d'ailleurs déjà dilué, dans le voisinage immédiat de la cathode. En déplaçant alors rapidement cette dernière, elle passe d'une solution moins concentrée à une solution plus concentrée et engendre de ce fait une force électromotrice de mouvement E'_m donnant lieu au courant d'intensité i. Nous avons montré que i en fonction des volts appliqués passe, pour un potentiel $-$ E, par un maximum ayant les mêmes propriétés et situé au même potentiel que les maximums habituels de la polarographie avec gouttes de mercure. Ce maximum passe, lorsque $-$ E est constant et qu'on mesure i en fonction de la concentration des solutions, par un maximum maximal qui est, comme nous l'avions montré, une expression de l'effet de l'hydratation des ions en solution en fonction de leur concentration.

Au lieu de mesurer le courant i on peut mettre en évidence la force électromotrice de mouvement E'_m en mettant en série avec la cellule de mesure une résistance élevée de 10^3 ou $10^4\,\Omega$ et en mesurant aux bornes de la cellule, lorsque la cathode vibre, la diminution E_m que subit le potentiel négatif appliqué $-$ E. La grandeur E_m est plus petite que E'_m et cela de la quantité $i_0 r$ égale à la différence des chutes de tension sans vibration et avec vibration $i_0(R + r) - i_0 R$, où R représente la résistance ohmique de la solution et r l'augmentation de la résistance de la solution dans le voisinage immédiat de la cathode par l'apauvrissement en ions et par la déshydratation. Le terme $i_0 r$ est l'expression de la disparition de r lorsque la cathode vibre. Pour toutes nos substances étudiées E_m est positif, donc E'_m est plus grand que $i_0 r$, et E_m passe par le maximum maximal en fonction de la concentration des solutions. Remarquons que les tensions E_m et $i_0 r$ ont des signes contraires, tandis que les courants qui en résultent ont même sens.

Au lieu de placer la résistance en série comme il vient d'être dit, il est indiqué d'ajouter une deuxième électrode en platine et de mesurer le potentiel entre la cathode et cette électrode supplémentaire.

Dans ce qui suit nous allons confirmer notre hypothèse sur la relation de cause à effet existant entre l'hydratation des ions et le maximum maximal et ceci par deux expériences indépendantes l'une de l'autre.

1° *Le volume apparent négatif.* — En 1941, E. Darmois [1] a établi une théorie établissant une relation entre le volume apparent négatif que

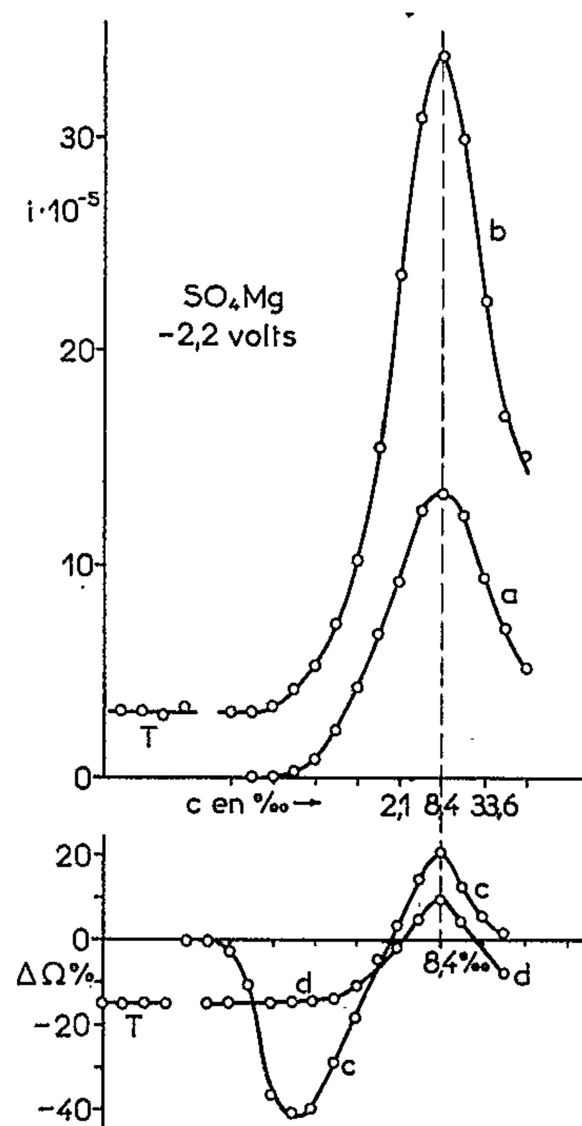


Fig. 1. — Maximums de SO_4Mg à 8,4 g/ml.

Courbes *a* et *b* : intensité *i* du courant en fonction de la concentration des solutions; courbes *a* et *c* : solvant H_2O sans électrolyte de base; courbes *b* et *d* : avec NaCl à 0,05 ‰ comme électrolyte de base; courbes *c* et *d* : augmentation de la résistance des solutions en pour-cent en fonction de la concentration *c* des solutions.

présentent certains ions et leur état d'hydratation. Un volume apparent négatif est le signe d'une hydratation. Parmi les exemples calculés par Darmois figure SO_4Mg. Le volume d'une solution aqueuse de SO_4Mg diminue d'abord si l'on ajoute à 1000 g d'eau des quantités croissantes de sulfate, il passe par un minimum avec 8,4 g de SO_4Mg et augmente ensuite. Ce minimum négatif du volume à 8,4 ‰ est d'après Darmois le maximum de l'effet de l'hydratation des ions Mg en solution en fonction de la concentration.

D'après cela, il fallait s'attendre d'après nos données à un maximum du courant *i* à 8,4 ‰ de SO_4Mg et nous avions là un exemple adéquat pour vérifier notre hypothèse.

Entre électrodes en platine la tension de demi-palier de Mg est à — 2,2 V et c'est avec ce potentiel constant que nous avons fait des mesures de $i = i_v - i_0$ en fonction de la concentration de SO_4Mg en milieu aqueux. Les courbes *a* et *b* sans et avec électrolyte de base (*fig.* 1) montrent que *i* passe bien par un maximum pour une concentration $r = 8,4$ g/ml. Notre hypothèse s'est donc trouvée confirmée.

2° *Résistance des solutions au voisinage de la cathode.* — Après ce résultat nous avons cherché à mesurer directement l'augmentation de la résistance de la solution causée par la déshydratation des ions au voisinage de la

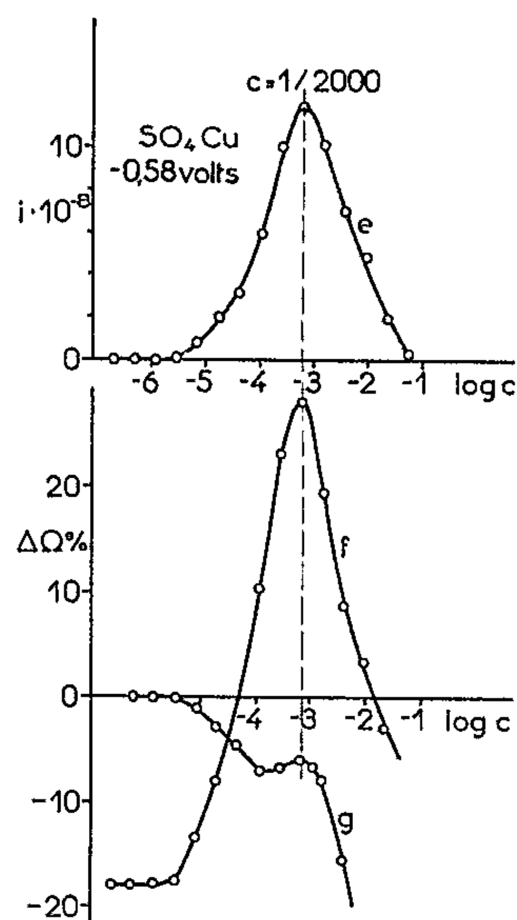


Fig. 2. — Maximums de SO_4Cu à 1/2 000 g/ml.
Courbe *e* : intensité *i* du courant en fonction de la concentration des solutions; courbes *e* et *g* : solvant H_2O sans électrolyte de base; courbe *f* : avec NaCl à 0,05 ‰ comme électrolyte de base; courbes *f* et *g* : augmentation de la résistance des solutions en pour-cent en fonction de la concentration des solutions.

cathode. A cet effet nous avons introduit dans la cuve une deuxième électrode en platine à environ 0,5 mm de la cathode. Cette électrode et la cathode sont montées sur un support commun à ressort de façon à pouvoir les faire vibrer ensemble. On mesure la résistance de la solution entre elles avec un pont de Wheatstone alternatif avec 1000 Hz d'abord sans vibration (W_2), puis avec vibration (W_1). Le quotient $(W_2 - W_1)/W_1$ en pour-cent donne, si les mesures ont été effectuées à potentiel — E constant, l'augmentation de la résistance par suite de la déshydratation des ions. En fonction de la concentration des solutions ce quotient passe par un maximum (*fig.* 1, courbes *c* et *d*). La courbe *c* a été obtenue sans électrolyte de base, la courbe *d* avec NaCl à 0,05 ‰. Le NaCl comme électrolyte compense l'acidité développée par SO_4Mg de sorte que la courbe reste horizontale pour les concentrations faibles. Pour une concentration

de 8,4 ‰ les deux courbes passent par un maximum. Les maximums coïncident avec les maximums des courbes *a* et *b*.

Des résultats analogues ont été trouvés avec d'autres substances telles que SO_4Cu, NaCl, CdCl, PtCl et cystéine et il s'est toujours montré que la concentration donnant le maximum de l'augmentation de la résistance coïncidait avec celle donnant le maximum du courant *i*. La figure 2 montre comme exemple le sulfate de cuivre. Au lieu de faire vibrer comme dans les expériences précédentes les deux électrodes on peut procéder encore d'une autre façon. On mesure la résistance d'abord sans potentiel appliqué (W_1) puis avec potentiel (W_2). Les résultats sont pratiquement les mêmes qu'avec la méthode précédente.

L'ensemble de nos résultats, aussi bien les mesures avec une substance à volume apparent négatif (SO_4Mg) que celles de l'augmentation de la résistance des solutions dans le voisinage de la cathode, confirment donc notre hypothèse que les maximums *i* dans un montage polarographique sont dus à l'hydratation des ions.

Remarquons que dans certains cas pour des substances telles que NaCl, SO_4Cd, SO_4Zn, sulfate de quinine et nicotine, on obtient en dehors des maximums *i*, aussi des maximums pour le courant i_0.

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) E. Darmois, *J. Phys. Rad.*, 2, 1941, p. 2.
(2) E. Heintz, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2556.
(3) E. Heintz, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3292.

(*Laboratoire de Psychophysiologie de la Faculté des Sciences de Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Analyse diffusiométrique d'un mélange binaire dans lequel se forme un complexe moléculaire du type* AB. Note (*) de MM. **Jean Salvinien** et **Bernard Brun**, présentée par M. Jacques Duclaux.

La mesure des coefficients de diffusion propre peut servir de base à une méthode systématique d'analyse *qualitative* et *quantitative* des solutions binaires, permettant l'étude des complexes moléculaires.

Lors de Notes précédentes [(1), (2)], nous avons montré comment la mesure des coefficients de diffusion propre permet de mettre en évidence la formation de complexes dans un mélange binaire. Nous avions étudié le cas d'un corps A à molécules *relativement grosses* (la pyridine) mélangé avec un corps B à molécules *beaucoup plus petites* (l'eau). Le fait essentiel qui révèle la formation d'un complexe moléculaire entre les corps A et B est la faiblesse anormale du coefficient apparent de diffusion propre de B pour des fractions molaires f_B de celui-ci inférieures à 0,5.

Nous voulons préciser aujourd'hui que cette analyse diffusiométrique d'un mélange, loin de fournir uniquement des informations qualitatives, se prête à des études quantitatives permettant, par exemple, d'évaluer le coefficient de dissociation du complexe formé. Mais, pour avoir le maximum de renseignements, il nous paraît nécessaire de faire des mesures dans tout le domaine des concentrations, f_B variant de 0 à 1. Pour chaque valeur choisie de f_B, il est bon de mesurer les coefficients de diffusion apparents $(D_A)_a$ et $(D_B)_a$ des composants A et B, le coefficient de viscosité μ du mélange et sa masse volumique ρ. En outre, il est utile d'opérer à différentes températures.

L'étude quantitative est en grande partie basée sur une formule intuitive qui se démontre immédiatement à partir de l'expression $\Delta_x^2 = 2D$ donnant le coefficient de diffusion dans un milieu homogène en fonction du déplacement quadratique moyen Δ_x suivant Ox. Considérons deux types de molécules indépendantes 1 et 2 de tailles différentes, marquées de la même façon, et qui diffusent simultanément dans le même milieu. Le coefficient de diffusion global D_{12} qu'on mesure est alors une moyenne pondérée des coefficients de diffusion D_1 et D_2 de chaque espèce moléculaire :

$$D_{12} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} D_1 + \frac{n_2}{n_1 + n^2} D_2, \qquad (1)$$

n_1 et n_2 désignant les nombres respectifs des molécules 1 et 2 prenant part à la diffusion.

Considérons d'abord le cas le plus simple : A et B s'unissent pour former le complexe bimoléculaire AB par une réaction *pratiquement complète.* Portons en abscisses la fraction molaire f_B de B et, en ordonnées, les coefficients de diffusion propre apparents $(D_A)_a$ et $(D_B)_a$ de A et de B,

donnés directement par l'expérience. On obtient des courbes du genre de celles indiquées par la figure 1.

Pour $0 < f_B < 0,5$, le coefficient $(D_B)_a$ est légèrement inférieur à $(D_A)_a$ parce que la petite molécule B est entièrement engagée dans le complexe AB qui diffuse un peu plus lentement que A. Dans cette région on a donc $(D_B)_a = D_{AB}$, en appelant D_{AB} le coefficient de diffusion réel du complexe AB. Quant au corps A il diffuse, en partie seul, en partie associé à B dans le complexe. En lui appliquant la formule (1), on obtient

$$(D_A)_a = \frac{n_B}{n_A} D_{AB} + \frac{n_A - n_B}{n_A} D_A, \tag{2}$$

n_A et n_B désignant les nombres respectifs des molécules A et B *introduites* dans le mélange. Comme on connaît $D_{AB} = (D_B)_a$, la formule (2) permet de calculer D_A pour chaque valeur de f_B.

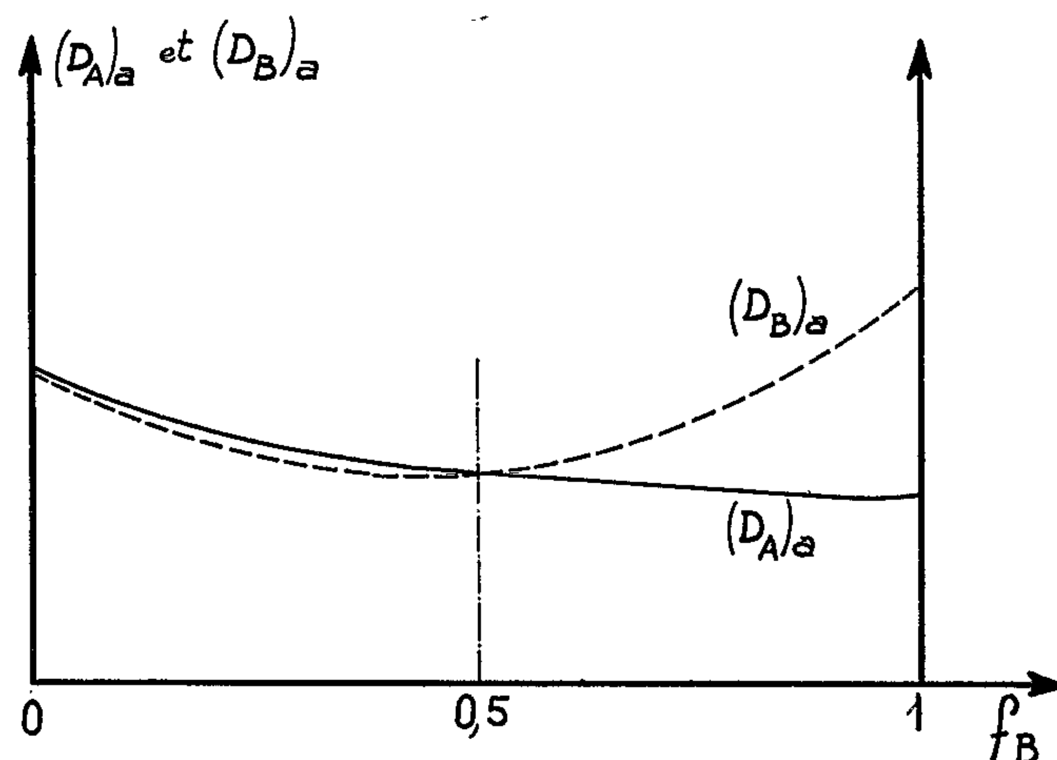


Fig. 1.

Pour $f_B = 0,5$, il n'existe que des molécules du complexe AB puisque la réaction est pratiquement complète. Donc, $(D_A)_a = (D_B)_a$. Les deux courbes se coupent obligatoirement en un point d'abscisse 0,5. Inversement si, lors de l'étude de la formation d'un complexe bimoléculaire AB on constate que les courbes $(D_A)_a$ et $(D_B)_a$ se coupent en un point d'abscisse 0,5, on peut en conclure que la réaction est quasi totale.

Pour $0,5 < f_B < 1$, il y a excès de molécules B tandis que toutes les molécules A diffusent à l'état de complexe AB. On montre aisément que $(D_A)_a = D_{AB}$ et

$$(D_B)_a = \frac{n_A}{n_B} D_{AB} + \frac{n_B - n_A}{n_B} D_B. \tag{3}$$

Des relations précédentes on déduit le coefficient D_B de B.

Supposons maintenant que la réaction soit limitée. Le complexe AB peut se dissocier suivant l'équation



$$(4) \qquad AB \rightleftharpoons A + B.$$

Soit α son coefficient de dissociation. Dans un mélange équimoléculaire ($f_B = 0{,}5$) sont en présence $n(1-\alpha)$ molécules AB, $n\alpha$ molécules A et $n\alpha$ molécules B. A et B sont donc transportés tous les deux, soit à l'état libre, soit à l'état de complexe, par n entités cinétiques de sorte que, d'après (1) :

$$(5) \qquad (D_A)_a = (1-\alpha)\, D_{AB} + \alpha D_A \quad \text{et} \quad (D_B)_a = (1-\alpha)\, D_{AB} + \alpha D_B.$$

Puisque $D_B > D_A$, la courbe $(D_B)_a$ est passée au-dessus de la courbe $(D_A)_a$. Leur point d'intersection a lieu pour $f_B < 0{,}5$. C'est bien ce qu'on constate pour le mélange pyridine-eau dont le point d'intersection correspond à peu près à $f_B = 0{,}4$. La réaction n'est donc pas totale. Pour $f_B = 0{,}5$ on a, d'après (5) et (6) :

$$(6) \qquad \alpha = \frac{(D_B)_a - (D_A)_a}{D_B - D_A}.$$

Le numérateur est donné directement par l'expérience. Le dénominateur peut s'évaluer très approximativement. On obtient ainsi α et la constante K de dissociation.

Nous ne pouvons, dans cette communication, insister davantage sur l'aspect quantitatif de la méthode qui peut s'étendre à des cas plus compliqués.

Ajoutons cependant que la connaissance du coefficient de viscosité μ permet, en faisant les produits $D\mu$, de juger de la permanence des entités cinétiques à travers tout le domaine des concentrations.

(*) Séance du 14 juin 1965.

(1) B. Brun, R. Gaufres, J. Rouvière et J. Salvinien, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3636.

(2) B. Brun, R. Gaufres, J. Rouvière et J. Salvinien, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3943.

(*Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences, chemin des Brusses, Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence d'un traitement au fluorure de plomb sur l'acidité des gels mixtes silice-alumine.* Note (*) de Mlle **Denise Barthomeuf** et MM. **Henri Charcosset**, **Claude Hugueny**, **Louis de Mourgues** et **Yves Trambouze**, transmise par M. Marcel Prettre.

L'analyse thermique différentielle détecte sur des catalyseurs silice-alumine imprégnés de fluorure de plomb un phénomène exothermique qui semble lié à une combinaison fluorure-gel mixte. La distribution des forces acides de ces solides est très serrée, ce qui leur confère une sélectivité catalytique supérieure à celle de l'échantillon non imprégné.

Prettre, Trambouze et coll. ([1]) ont signalé que, lors du chauffage des gels mixtes silice-alumine, il se produit une réaction exothermique irréversible. En effet, par analyse thermique différentielle en montée de température de 10°/mn, un pic apparaît à 580° mais, en fait, la réaction a lieu dès 450°C. Elle a été interprétée comme une hydratation des sites de Lewis superficiels par des molécules d'eau migrant de l'intérieur du solide; l'acidité structurale se transformerait alors en acidité protonique, ce qui a été admis par différents auteurs ([2]).

L'étude de la synthèse des méthylpyridines sur catalyseur silice-alumine ([3]) nous a conduits à examiner l'influence du fluorure de plomb sur les propriétés superficielles des masses de contact. Pour cela, nous avons imprégné sous vide un gel mixte à 13 % d'alumine par une solution d'acétate de plomb, et après séchage, le fluorure est précipité *in situ* par une solution de fluorure d'ammonium. Nous avons ainsi préparé des gels avec une teneur en fluorure de plomb variant de 3 à 13 %. Après lavage puis séchage durant 20 h à 130°, les échantillons sont soumis à l'analyse thermique différentielle en montée linéaire de 10°/mn. La figure 1 reproduit les courbes obtenues avec des gels à différentes teneurs en fluorure. Elles sont repérées par les numéros des catalyseurs donnés dans le tableau I. Sur les courbes 2, 3 et 4, après le pic endothermique correspondant à la désorption de l'eau adsorbée physiquement et au début de la déshydratation, on observe deux pics exothermiques dont celui à 580°C signalé plus haut et qui est très fortement exalté par la présence de fluorure de plomb tant que la teneur en ce sel ne dépasse pas 7 %. Le premier pic exothermique qui apparaît vers 450°C, et dont l'importance croît jusqu'à ce que la concentration en fluorure atteigne 10 %, correspond vraisemblablement à une combinaison entre fluorure et gel mixte. Cette hypothèse est étayée par l'irréversibilité de la réaction et par le fait que le fluorure subit, à la même température, une transformation allotropique endothermique ([4]) qui, par effet Hedvall ([5]), ne peut qu'accroître sa réactivité. Malheureusement, ni les analyses chimiques et radiocristallographiques, ni la diffraction des électrons, ne nous ont permis d'établir la nature exacte de la réaction.

Par contre, en étudiant l'action du fluorure de plomb sur la silice d'une part et l'alumine d'autre part, nous avons pu montrer que ce dernier oxyde était seul concerné et donnait probablement un fluorure d'aluminium plus ou moins complexe, dont Antipina [6] a observé la formation par action du fluorure de bore sur l'alumine.

Cette réaction superficielle confère à la surface des gels mixtes silice-alumine des propriétés chimiques différentes de celles du catalyseur non

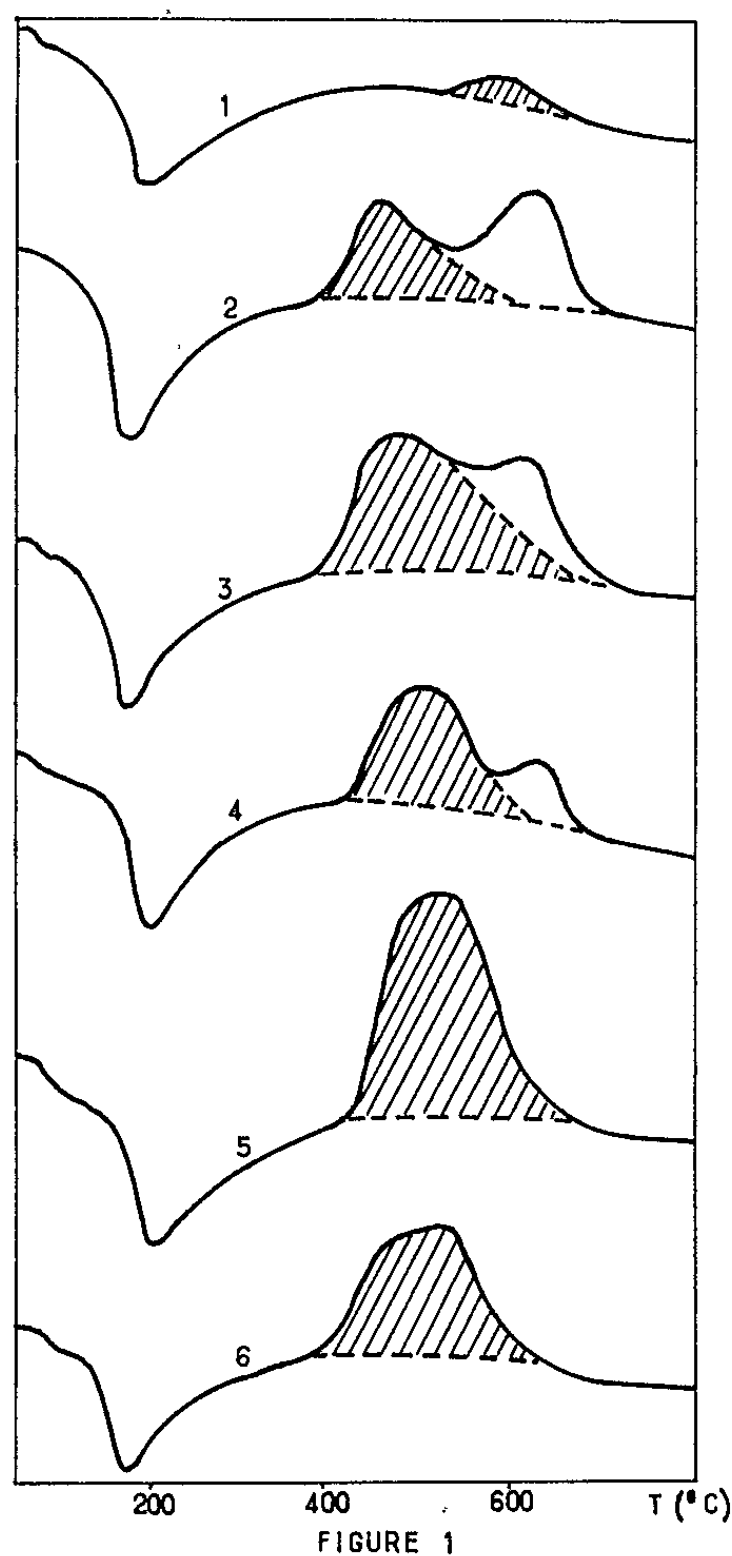


FIGURE 1

traité. Les valeurs de l'acidité protonique mesurée par échange avec l'ion ammonium, sur ces solides préalablement chauffés pendant 12 h sous courant d'azote sec à 200 et 450°C, sont reportées sur les courbes I et II de la figure 2. L'acidité ne varie avec la teneur en fluorure que dans le cas d'un chauffage effectué au-delà de la température de la réaction superficielle. De plus, l'augmentation d'acidité protonique pour l'échantillon à 3,1 % de fluorure correspond à l'exaltation maximale de l'effet thermique à 580°C. Pour un pourcentage supérieur en sel de plomb,

l'acidité diminue parallèlement à la thermicité du phénomène; le solide contenant 10,7 % de fluorure a recouvré l'acidité protonique du catalyseur non imprégné et ne présente plus, à l'analyse thermique différentielle, le pic à 580°. La disparition de ce pic peut s'interpréter par une évolution de la nature des sites acides, ou par une réaction secondaire, ou encore par un encombrement de la surface dû aux sels de plomb. Le fait que la surface spécifique S, mesurée après chauffage à 450°, diminue progressivement de 560 à 360 m²/g quand la teneur en fluorure de plomb croît de 0 à 13,3 %, vient à l'appui de cette dernière hypothèse (tableau I, colonne 3).

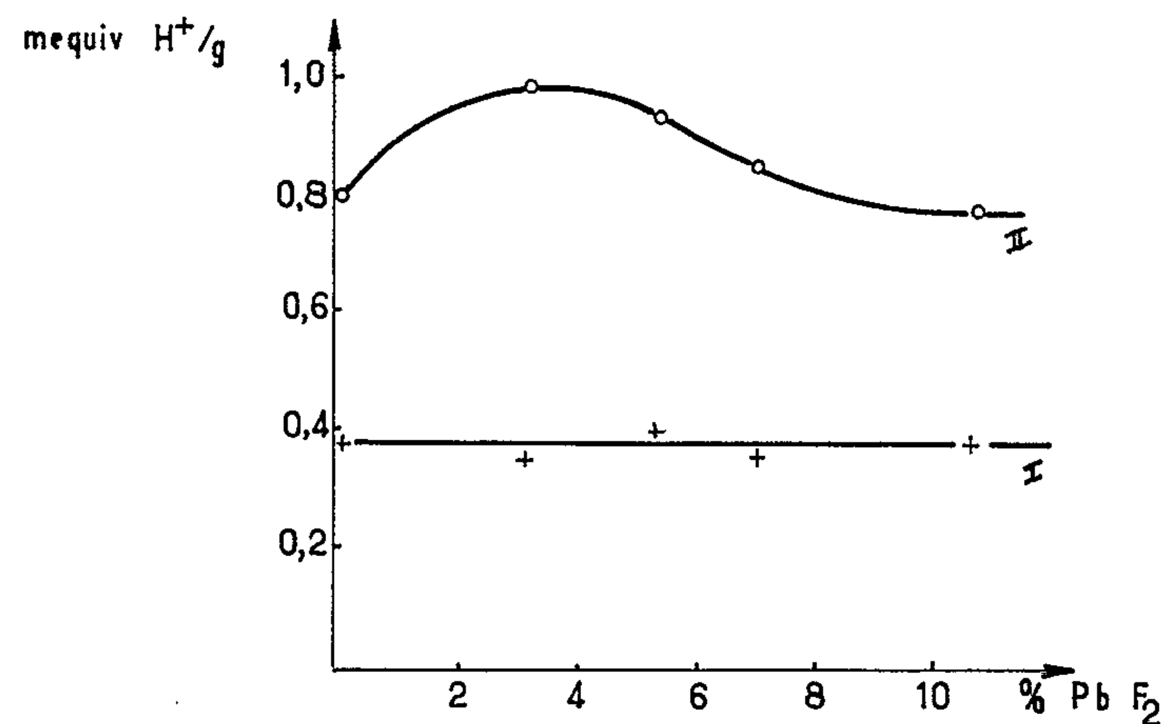


FIGURE 2

La corrélation entre l'acidité et les réactions superficielles décelées par l'analyse thermique différentielle se précise si l'on considère la répartition des forces acides des catalyseurs. Cette acidité est dosée par la *n*-butylamine, après traitement du solide à 450°, la fin de réaction étant détectée à l'aide d'indicateurs d'adsorption de différents pK_A [7].

Le tableau I, colonnes 4 à 8, donne les pourcentages de sites dont la force est comprise entre tel et tel pK_A.

TABLEAU I.

Catalyseur.	% Pb F_2.	S (m²/g).	pK_A. — 8,3.	— 5,7.	— 3.	+ 2.	+ 3.
			% de sites de pK_A compris entre les limites ci-dessus.				
1..........	0	560	68	15,5	3,5	–	13
2..........	3,1	500	89	11	–	–	–
3..........	5,4	450	43	57	–	–	–
4..........	7,0	450	5	95	–	–	–
5..........	10,7	380	–	100	–	–	–
6..........	13,3	360	–	100	–	–	–

On observe un nivellement de la distribution de l'acidité sous l'influence du fluorure de plomb, les sites tendant tous à prendre la même force acide ($-8,3 \leqq pK_A \leqq -5,7$). Les sites de force acide faible disparaissent très rapidement alors que les sites de forte acidité, dont le nombre augmente au début, se convertissent ensuite, à partir de 3,1 % de fluorure, en sites de force moyenne.

Il est probable que la réaction entre le fluorure de plomb et l'alumine crée de nouveaux sites de Lewis (fluorure d'aluminium) lesquels, selon l'hypothèse formulée précédemment et au même titre que ceux préexistant dans le catalyseur, s'hydratent pour donner naissance à un certain type d'acidité protonique, d'où l'exaltation du pic à 580°. Le nivellement des forces acides expliquerait l'augmentation de la spécificité des catalyseurs silice-alumine imprégnés de fluorure de plomb. Les travaux ci-dessus, outre qu'ils confirment notre interprétation du pic exothermique à 580°C, pourraient être également à la base d'une recherche plus systématique de la spécificité des gels mixtes en tant que masses de contact, propriété qui serait étroitement liée à la force des sites acides plus qu'à leur nature.

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) Y. TRAMBOUZE, M. PERRIN, J. L. WEILL, D. BARTHOMEUF et M. PRETTRE, *Actes du IIe Congrès international de Catalyse*, Paris, 1960, p. 1313.

(2) K. V. TOPCHIEVA, E. N. ROSOLOVSKAIA et M. K. KRASILNIKOVA, *Neftkhimia*, 2, 1962, p. 179.

(3) C. HUGUENY, *Thèse*, Lyon, 1965; C. HUGUENY, L. DE MOURGUES, Y. TRAMBOUZE et M. PRETTRE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 497 et 501.

(4) BANASHEK, PATSUKOVA et RASSONSKAIA, *Zh. Fiz. Khim. U. R. S. S.*, 27, 1956, p. 223.

(5) J. A. HEDVALL, *Einführung in die Feskörperchemie*, 1952, p. 182.

(6) ANTIPINA, SIMANOV et TCHERNOV, *Vest. Moskov. Univ.*, 4, 1962, p. 22.

(7) H. A. BENESI, *J. Phys. Chem.*, 61, 1957, p. 973.

(*Laboratoire de Chimie industrielle de la Faculté des Sciences de Lyon* et *Institut de Recherches sur la Catalyse du C. N. R. S.*, 30, *boulevard de l'Hippodrome, Villeurbanne, Rhône.*)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Contribution à l'étude de la diffusion (ou de la conduction calorifique) radiale dans un cylindre creux.* Note (*) de MM. **Henri Veysseyre**, **Pierre Azou** et **Paul Bastien**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans le cadre de notre étude sur la diffusion à travers un tube cylindrique, nous avons déterminé rigoureusement l'expression mathématique du coefficient de diffusion (ou du coefficient de conduction calorifique) en fonction du rapport k des rayons du tube et nous avons montré que l'expression jusqu'ici utilisée était valable dans notre domaine expérimental ($1,1 < k < 1,4$) mais n'était pas satisfaisante pour k grand.

Dans une Note précédente [1] nous avons étudié la diffusion de l'hydrogène au travers de la paroi latérale d'un tube d'acier de longueur L avec pour conditions aux limites

$$\left.\begin{matrix} C = C_0 & \text{pour } r = a \\ C = 0 & \text{pour } r = b \end{matrix}\right\} \quad \forall t \geq 0$$

et pour conditions initiales $C = 0$ pour $t = 0$, $\forall r \in]a, b]$.

Nous avons obtenu pour expression du volume d'hydrogène ayant traversé la surface $r = b$ pendant l'intervalle de temps $0, t$:

$$\text{(1)} \qquad V(t) = 4\pi L C_0 \left[\frac{Dt}{2 \operatorname{Log}\left(\frac{a}{b}\right)} - S + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{\alpha_i^2} \frac{J_0(a\alpha_i)\, J_0(b\alpha_i)}{J_0^2(a\alpha_i) - J_0^2(b\alpha_i)} \exp(-D\alpha_i^2 t) \right],$$

où α_i est la $i^{\text{ième}}$ racine positive et simple [2] de

$$\text{(2)} \qquad U(z) = J_0(bz)\, Y_0(az) - J_0(az)\, Y_0(bz)$$

et

$$\text{(3)} \qquad S = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{\alpha_i^2} \frac{J_0(a\alpha_i)\, J_0(b\alpha_i)}{J_0^2(a\alpha_i) - J_0^2(b\alpha_i)}.$$

D'après une relation donnée par Crank [3], nous avions pris pour S l'expression

$$\text{(4)} \qquad S' = \frac{(a-b)^2}{12 \operatorname{Log}\left(\frac{a}{b}\right)},$$

dont nous avions vérifié la validité, d'une façon très satisfaisante, au moyen d'un calculateur électronique, dans notre domaine expérimental où $1,12 < a/b < 1,38$.

Par la suite, ayant poursuivi nos calculs dans le cas où $a/b = 50$, nous avons obtenu un rapport $S/S' = 1,16$. Cette divergence nous a conduits à déterminer la vraie valeur de S. Dans ce but, nous considérons une fonction $f(z)$ uniforme à l'intérieur d'un cercle (C) centré à l'origine et de rayon $R \in]\alpha_n, \alpha_{n+1}[$, et admettant pour pôles, d'une part, les valeurs $\pm\, \alpha_i$

et, d'autre part, quelques autres valeurs p en nombre fini et toutes intérieures à (C). Désignons par $\sum_{i=-n}^{i=n} \mathcal{R}_{\alpha_i}$ et $\sum_p \mathcal{R}_p$ la somme des résidus relatifs respectivement aux pôles $\pm \alpha_i$ et aux pôles p.

Nous avons donc

$$(5) \qquad \int_{(C)} f(z)\, dz = 2\pi j \left(\sum_{i=-n}^{i=n} \mathcal{R}_{\alpha_i} + \sum_p \mathcal{R}_p \right).$$

La fonction $f(z)$ étant déterminée de façon que

$$(6) \qquad \mathcal{R}_{\alpha_i} = \frac{1}{\alpha_i^2} \frac{J_0(a\alpha_i)\, J_0(b\alpha_i)}{J_0^2(a\alpha_i) - J_0^2(b\alpha_i)}.$$

D'où

$$(7) \qquad \sum_{i=-n}^{i=n} \mathcal{R}_{\alpha_i} = 2 \sum_{i=1}^{i=n} \mathcal{R}_{\alpha_i} = 2\,S_n,$$

S_n étant la somme des n premiers termes de la série S.

Posons

$$(8) \qquad f(z) = \frac{g(z)}{h(z)},$$

expression dans laquelle les pôles de la fonction $g(z)$ sont les pôles p de la fonction $f(z)$ et les seules racines de $h(z)$ sont les racines $\pm \alpha_i$ de $U(z)$.

Par conséquent :

$$\frac{1}{\mathcal{R}_{\alpha_i}} = \frac{h'(\alpha_i)}{g(\alpha_i)} = -\frac{\pi}{2} \alpha_i^3\, U'(\alpha_i).$$

D'où

$$h(z) = U(z), \qquad g(z) = -\frac{2}{\pi z^3},$$

soit

$$(9) \qquad f(z) = -\frac{2}{\pi} \frac{1}{z^3\, U(z)}.$$

Le caractère multiforme de la fonction $Y_0(z)$ disparaissant dans l'expression de $U(z)$, cette dernière fonction est uniforme et paire. La fonction $f(z)$, que nous venons de déterminer est donc bien uniforme et impaire.

En utilisant les développements asymptotiques de $J_0(z)$ et $Y_0(z)$ donnés par Petiau ([4]), nous avons montré que

$$\operatorname{Arg} z \neq 0 \quad \Rightarrow \quad z^3\, U(z) \sim \frac{j z^2}{\pi \sqrt{ab}} \exp[-j(a-b)\, z]$$

et

$$\left\{ \underset{\text{avec } m \text{ grand}}{(a-b)\, z \to m\pi} + \frac{\pi}{2} \right\} \quad \Rightarrow \quad z^3\, U(z) \sim 2 \frac{j z^2}{\pi \sqrt{ab}} \exp[-j(a-b)\, z].$$

Par conséquent, quel que soit l'argument de z, si l'on a

$$|z| = R = \frac{2m+1}{2} \frac{\pi}{a-b}$$

et m grand, on a alors

$$|z^3 \mathrm{U}(z)| \geq \frac{\mathrm{R}^2}{\pi\sqrt{ab}}$$

D'où

(10) $$\left|\int_{\mathrm{C}_1} f(z)\, dz\right| < \frac{4\pi\sqrt{ab}}{\mathrm{R}} \to 0 \quad \text{si } \mathrm{R} \to \infty.$$

Compte tenu des expressions (5), (7) et (10) nous voyons que lorsque $\mathrm{R} \to \infty$, $2\mathrm{S}_n + \sum_p \mathcal{R}_p \to 0$. D'où

(11) $$\mathrm{S} = -\frac{1}{2}\sum_p \mathcal{R}_p.$$

Or

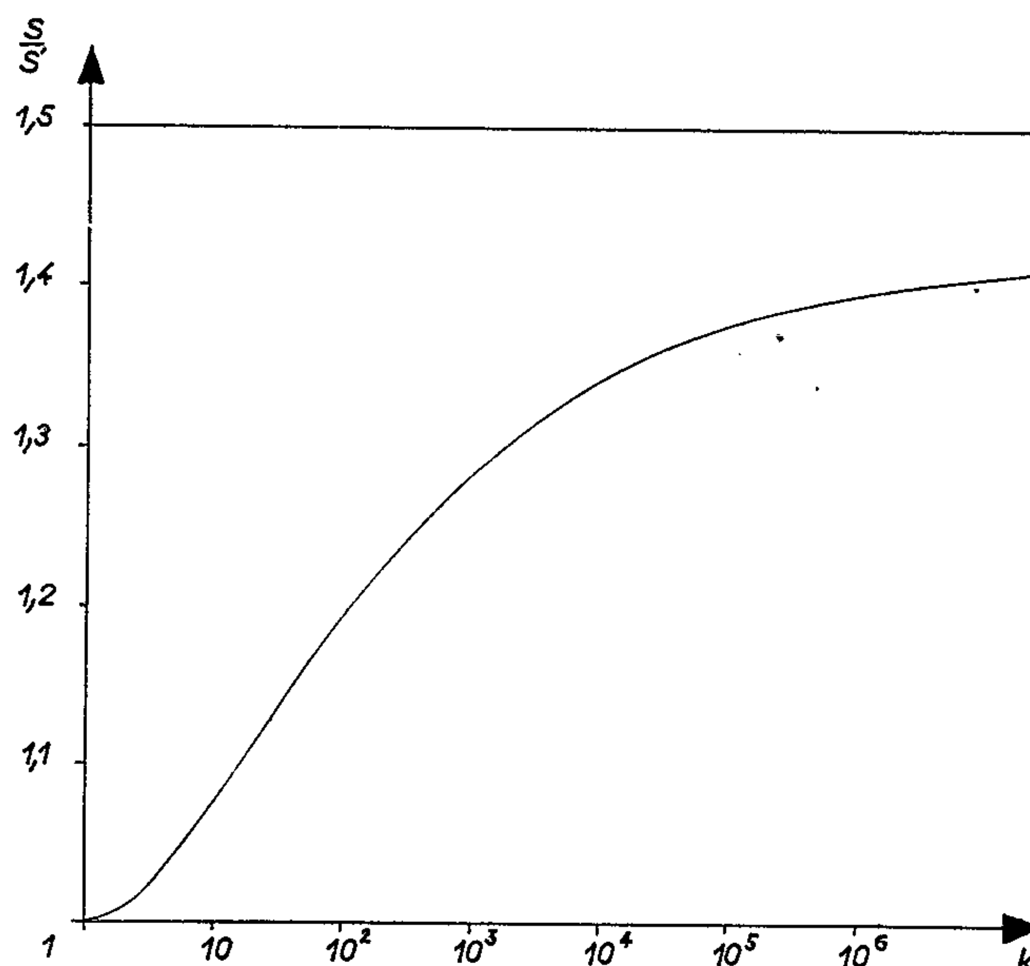
(12) $$\sum_p \mathcal{R}_p = \left(-\frac{2}{\pi}\right)\frac{1}{2}\frac{d^2}{dz^2}\left(\frac{1}{\mathrm{U}}\right)_{z=0} = \frac{1}{\pi}\left(\frac{\mathrm{U}''}{\mathrm{U}}\right)_{z=0} = \frac{a^2 - b^2 - (a^2 + b^2)\,\mathrm{Log}\left(\frac{a}{b}\right)}{4\left[\mathrm{Log}\left(\frac{a}{b}\right)\right]^2}.$$

D'où, finalement,

(13) $$\mathrm{S} = \frac{(a^2 + a^2)\,\mathrm{Log}\left(\frac{a}{b}\right) - (a^2 - b^2)}{8\left[\mathrm{Log}\left(\frac{a}{b}\right)\right]^2}.$$

Comparons alors cette expression à S′ en posant $k = a/b$ et en formant le rapport S/S′ dont la représentation, en fonction de k, est donnée figure 1,

$$\frac{\mathrm{S}}{\mathrm{S}'} = \frac{3}{2}\,\frac{(k^2+1)\,\mathrm{Log}\,k - (k^2 - 1)}{(k-1)^2\,\mathrm{Log}\,k}.$$



D'après cette figure, il apparaît que pour les grandes valeurs de k on peut en utilisant l'expression (4) commettre une erreur de 50 % qui

entraîne la même erreur sur la détermination du coefficient de diffusion D. Par contre, si k est voisin de $1 (k = 1 + h)$, le rapport S/S' est égal à

$$1 + \frac{h^2}{60} - \frac{h^3}{60} + \dots$$

Dans le cadre de notre Note précédente (1) (k de l'ordre de 1,25 entraînant S/S' de l'ordre de 1,001), il est donc légitime de se contenter de l'expression donnée par Crank (3), mais ce dernier aurait dû préciser le domaine de validité de son résultat car, si dans la plupart des problèmes de diffusion, k n'étant pas très grand, l'approximation S' est satisfaisante, il risque de ne pas en être de même dans des problèmes de conduction calorifique dont la structure mathématique est identique.

(*) Séance du 14 juin 1965.

(1) H. Veysseyre, P. Azou et P. Bastien, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 281.

(2) Gray et Mathews, *Treatise on Bessel Functions*, 2e édition, 1922, p. 82, théor. X.

(3) J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, 1956, p. 78, équ. (5. 64).

(4) G. Petiau, *La théorie des fonctions de Bessel*, 1955, p. 133 et 134, équ. (7) et (9).

(*Centre de Recherches de Physiques des Métaux,*
École Centrale des Arts et Manufactures,
1, *rue Montgolfier, Paris,* 3e.)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Étude, dans l'aluminium irradié par les neutrons, de l'élimination des défauts en fonction de leur concentration initiale.* Note (*) de Mlle **Colette Frois** et M. **Omourtague Dimitrov**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans une Note précédente [1], nous avions présenté les différents stades de restauration que les mesures de résistivité électrique à 20,3°K mettent en évidence dans l'aluminium irradié par les neutrons rapides à 77°K. L'élimination des défauts s'effectue principalement en deux étapes. Dans la présente Note, nous avons essayé de préciser l'influence de la concentration initiale de ces imperfections sur le processus et la cinétique de restauration.

Les échantillons d'aluminium très pur contenant environ trois parties par million d'impuretés résiduelles ont été irradiés à des doses différentes comprises entre $1,5.10^{16}$ et 10^{18} n. r./cm²; l'excès de résistivité électrique dû aux défauts d'irradiation est porté dans le tableau. Les fils irradiés ont été soumis à des recuits isochrones successifs de 60 mn, de 15 en 15°, entre 80 et 350°K. Les courbes de la figure 1, représentant en fonction de la température de recuit la dérivée de la variation de l'excès de résistivité électrique $\Delta\rho$, montrent que le processus de restauration varie avec la dose.

Le premier stade d'annihilation des défauts est représenté par un pic situé vers 100°K. Sa position ne paraît pas être influencée, à quelques degrés près, par les conditions d'irradiation. Cependant son amplitude relative, toujours très faible, diminue pour des doses croissantes comme l'indiquent les valeurs précisées ci-dessous.

Irradiation	T_1.	T_2.	T_3.	M_2.	M_1.
Pile	Triton	Triton	Triton	Mélusine	Mélusine
Dose d'irradiation	$1,56.10^{16}$	(2.10^{16})	(4.10^{16})	$3,8.10^{17}$	1.10^{18}
Résistivité à 20,3°K de l'aluminium recuit à 600°C ($10^{-9}\,\Omega$.cm)	0,96–1,06	1,07–1,07	1,10–1,07	1,05	1,08–1,08
Accroissement total de résistivité ($10^{-9}\,\Omega$.cm)	1,85–1,70	3,59–3,48	5,01–5,12	36,4	73,5–71,9
Amplitude relative (%) du stade 1	14,5	10,5	9,5	4,3	3,7
Température (°K) du maximum du stade 2	229	222	219	206	200

Les doses d'irradiation indiquées entre parenthèses ont été déterminées en admettant qu'il existe un rapport constant entre le flux de neutrons rapides et le flux de neutrons thermiques. Ces valeurs constituent probablement une meilleure approximation que celles précisées dans la publication [1].

La variation de la concentration initiale des défauts modifie non seulement l'amplitude mais aussi les caractéristiques de la restauration se produisant vers les plus hautes températures. Le deuxième pic dont la forme est simple aux doses d'irradiation les plus élevées (1.10^{18} n/cm²) se dédouble progressivement au fur et à mesure que la dose décroît [(1), (2)]. Parallèlement à cette évolution, on observe un étalement de la courbe dérivée et la température à laquelle la vitesse de restauration est maximale sur la courbe isochrone s'élève (*cf.* tableau). Ces phénomènes suggèrent l'existence d'au moins deux subdivisions dans le deuxième stade.

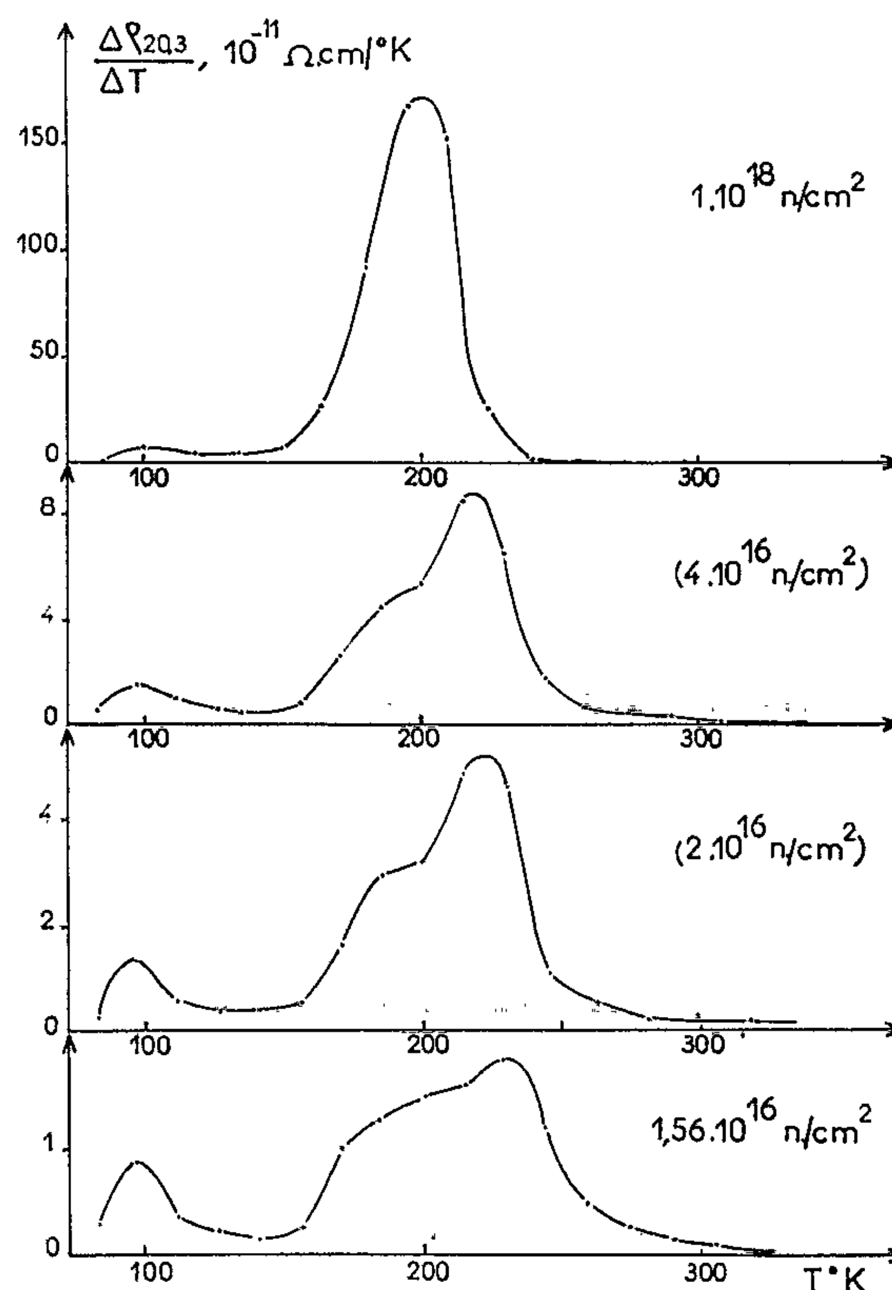


Fig. 1. — Courbes dérivées approchées des courbes de recuits isochrones successifs de 60 mn obtenues sur des échantillons irradiés à des doses différentes.
En abscisse : moyenne des températures de deux recuits successifs $(T_n + T_{n+1})/2$.
En ordonnée : variation correspondante de la résistivité électrique divisée par la valeur de l'écart de température $(\Delta\rho_n - \Delta\rho_{n+1})/(T_{n+1} - T_n)$.

Une étude de la cinétique de restauration au cours de ce stade confirme ces observations. En effet, après un traitement thermique de 1 h à 133°K, qui élimine complètement les imperfections du premier stade, l'évolution de la résistivité électrique au cours des recuits isothermes ne s'effectue pas en une seule étape (*fig.* 2). Une analyse détaillée des courbes révèle que la fin de l'élimination des défauts se produit avec une cinétique du

deuxième ordre : au-dessous d'une certaine valeur de la résistivité électrique, la représentation en coordonnées logarithmique de l'équation

$$\frac{d(\Delta\rho)}{dt} = - \mathrm{K}\,\Delta\rho^{\gamma},$$

caractéristique d'une cinétique d'ordre γ est une droite de pente voisine de 2 (*fig.* 3); nous avons appelé sous-stade 2 B, la fraction correspondant à cette cinétique d'ordre 2. Son importance relative par rapport à l'ensemble du deuxième stade augmente avec la dose d'irradiation et varie de 26 % pour un échantillon T_1 à 53 % pour un échantillon T_3.

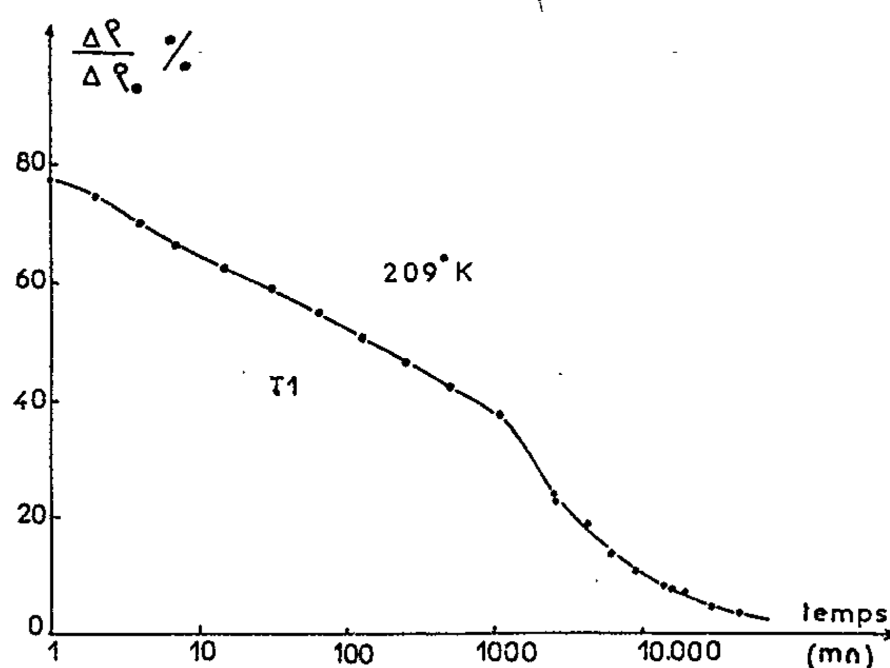


Fig. 2 — Courbe de recuit isotherme à 203°K d'un échantillon T_1 (deuxième stade de restauration).

La première fraction de l'excès de résistivité électrique s'éliminant au début du stade 2 (sous-stade 2 A) se restaure avec une cinétique plus complexe. Son étude, réalisée à 209°K sur un échantillon irradié dans des conditions telles que l'amplitude de ce sous-stade soit grande (T_1), ne permet pas de définir une loi simple d'annihilation des défauts.

L'existence apparente d'un maximum unique représentatif du deuxième stade de restauration, pour les doses les plus élevées, peut s'expliquer par la plus grande densité des défauts d'irradiation. En effet, dans ce cas, les imperfections qui s'éliminent avec une cinétique d'ordre 2 disparaîtront à une température plus basse et le pic correspondant sur la courbe dérivée se déplacera et pourra venir se superposer au premier sous-stade.

L'énergie d'activation moyenne de 0,56 eV [1], déterminée dans le cas des doses élevées, étant la même que celle obtenue pour l'élimination aux dislocations des défauts lacunaires créés par déformation à la température de l'hydrogène liquide [3], nous pensons que le même type d'imperfections s'annihile au cours du deuxième stade dans les échantillons irradiés. Deux mécanismes d'annihilation peuvent être proposés. On peut, d'une part, envisager que ces imperfections sont des monolacunes qui migrent

pour former des bilacunes plus mobiles, dont l'élimination rapide se ferait, soit dans des pièges, soit en formant des agrégats plus importants. La cinétique observée caractériserait alors le processus le plus lent. D'autre part, on peut supposer que des bilacunes préexistent dans le métal irradié et que la cinétique du deuxième ordre pourrait être due à l'agrégation de ces défauts en quadrilacunes dont l'influence sur la résistivité électrique serait faible.

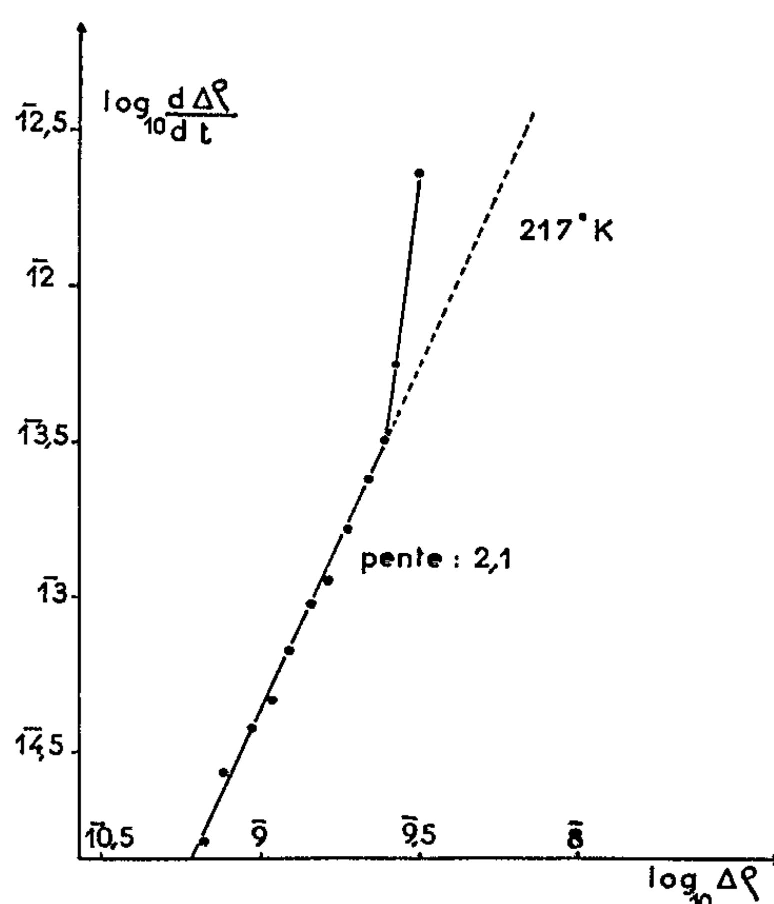


Fig. 3. — Mise en évidence d'une cinétique d'ordre 2, caractéristique du sous-stade 2 B, sur un échantillon T_3 recuit à 217°K (deuxième stade de restauration).

En conclusion, une variation de la concentration initiale des défauts modifie les caractéristiques des deux principaux stades de restauration de l'aluminium très pur irradié par les neutrons rapides. Le premier, d'amplitude relative faible, diminue pour des doses croissantes d'irradiation. La structure du deuxième stade est plus complexe et se subdivise en deux sous-stades d'autant plus apparents que la dose est plus faible. Le premier sous-stade 2 A semble correspondre à l'existence de plusieurs processus d'élimination des défauts et le deuxième 2 B est représenté par une cinétique de restauration du deuxième ordre. Il semble que ce stade corresponde à l'élimination d'imperfections de type lacunaire.

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) C. Frois et O. Dimitrov, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 647.

(2) S. Ceresara, H. Elkholy, T. Federighi et F. Pieragostini, *Phys. Lett.*, 16, 1965, p. 8.

(3) C. Frois et O. Dimitrov, *Mém. Sc. Rev. Mét.*, 61, 1964, p. 753.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S.,*
15, rue G.-Urbain, Vitry, Seine.)

MÉTALLURGIE. — *Mise en évidence de la fragilité de revenu par des essais de corrosion sous tension en présence d'hydrogène.* Note (*) de MM. **Ubirajara Quaranta Cabral**, **André Hache** et **André Constant**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des essais de corrosion sous tension en présence d'hydrogène ont été effectués sur un acier au nickel-chrome présentant la fragilité de revenu. Par cette méthode, le phénomène de fragilité de revenu a été mis en évidence sans ambiguïté.

La fragilité de revenu se manifeste pour divers aciers trempés ayant subi au cours du revenu un séjour suffisamment long dans un domaine de températures comprises entre 400 et 550°C. Ce phénomène échappe normalement à la détection par les essais de traction, de dureté et d'analyse physique classique et ne peut être mis en évidence que par attaque

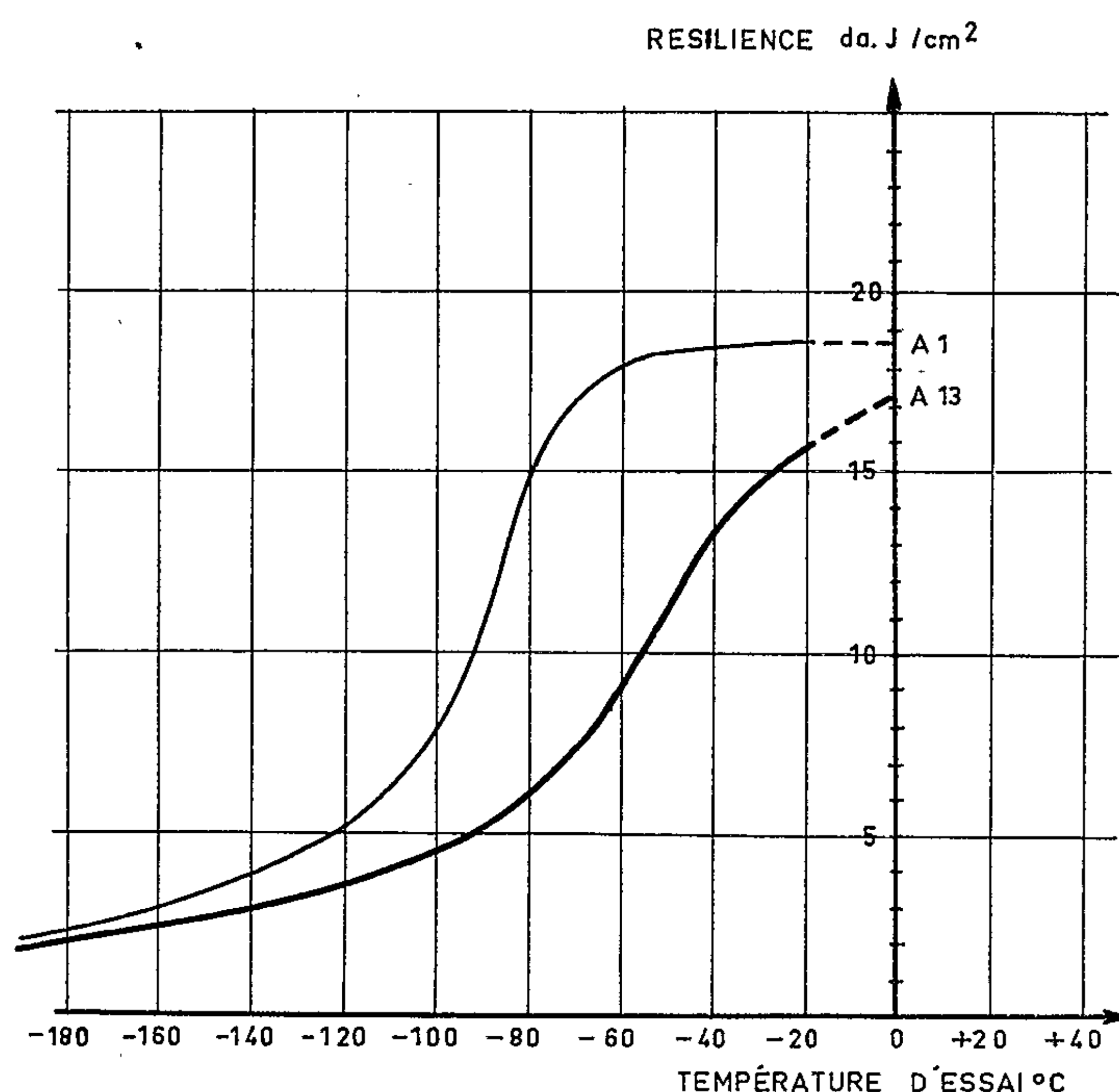


Fig. 1. — Courbes de transition de la résilience (éprouvettes Charpy à entaille en V) après les traitements A 1 et A 13.

micrographique à l'aide de quelques réactifs spéciaux à base d'acide picrique [(1), (2)], par frottement interne (3) ou par le tracé des courbes de transition de la résilience (4).

On sait qu'en présence d'hydrogène, la corrosion sous tension d'un acier est influencée par des différences structurales importantes, comme celles rencontrées en passant d'une perlite à une bainite ou une martensite [(5), (6)]; nous nous sommes demandé si les modifications structurales

subtiles, comme celles qui sont responsables de la fragilité de revenu, pouvaient également être mises en évidence par des essais de corrosion sous tension.

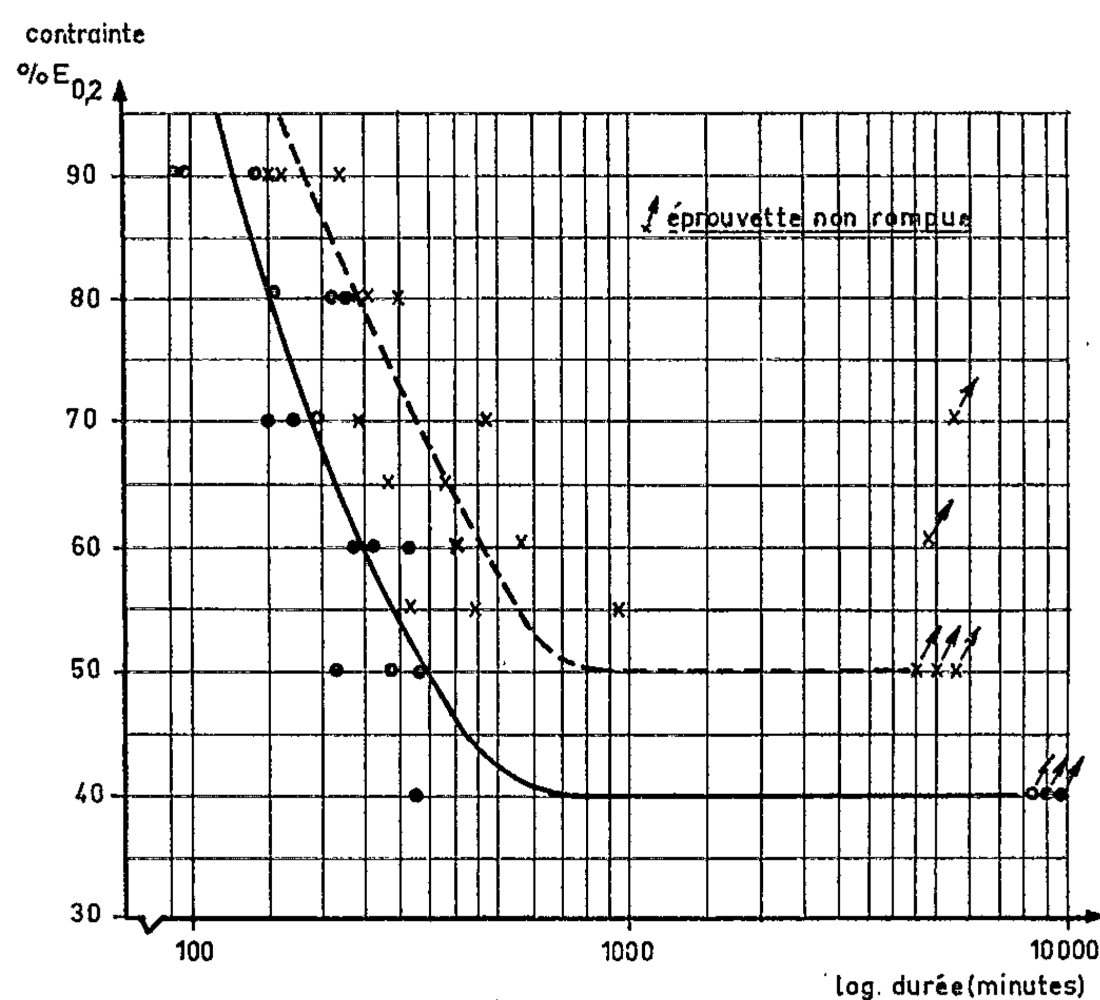


Fig. 2. — Essais de corrosion sous tension en présence d'hydrogène après les traitements A 1 et A 13.
× — — — — A 1;
o ———— A 13.

Nos essais ont été réalisés avec un acier nickel-chrome, de composition chimique :

C, 0,30; Ni, 2,95; Cr, 0,61; S, 0,006; Mn, 0,28; P, 0,011;
Mo, 0,10; Cu, 0,11; As, 0,080; Sn, 0,020; N, 0,0065,

ayant subi les traitements thermiques suivants :

A 1 Austénitisation à 850°C, 30 mn, suivi de trempe à l'huile + revenu à 625°C, 2 h/huile;

A 13 (*Idem* A 1) + 500°C, 48 h/huile.

EXPLICATION DES PLANCHES.

Fig. 3. — Micrographies optiques de fissures obtenues par corrosion sous tension en présence d'hydrogène.

a. État fragilisé (attaque au réactif de Jacquet : 12 mn);

b. État non fragilisé (attaque au réactif de Jacquet à chaud : 12 mn suivi de léger polissage).

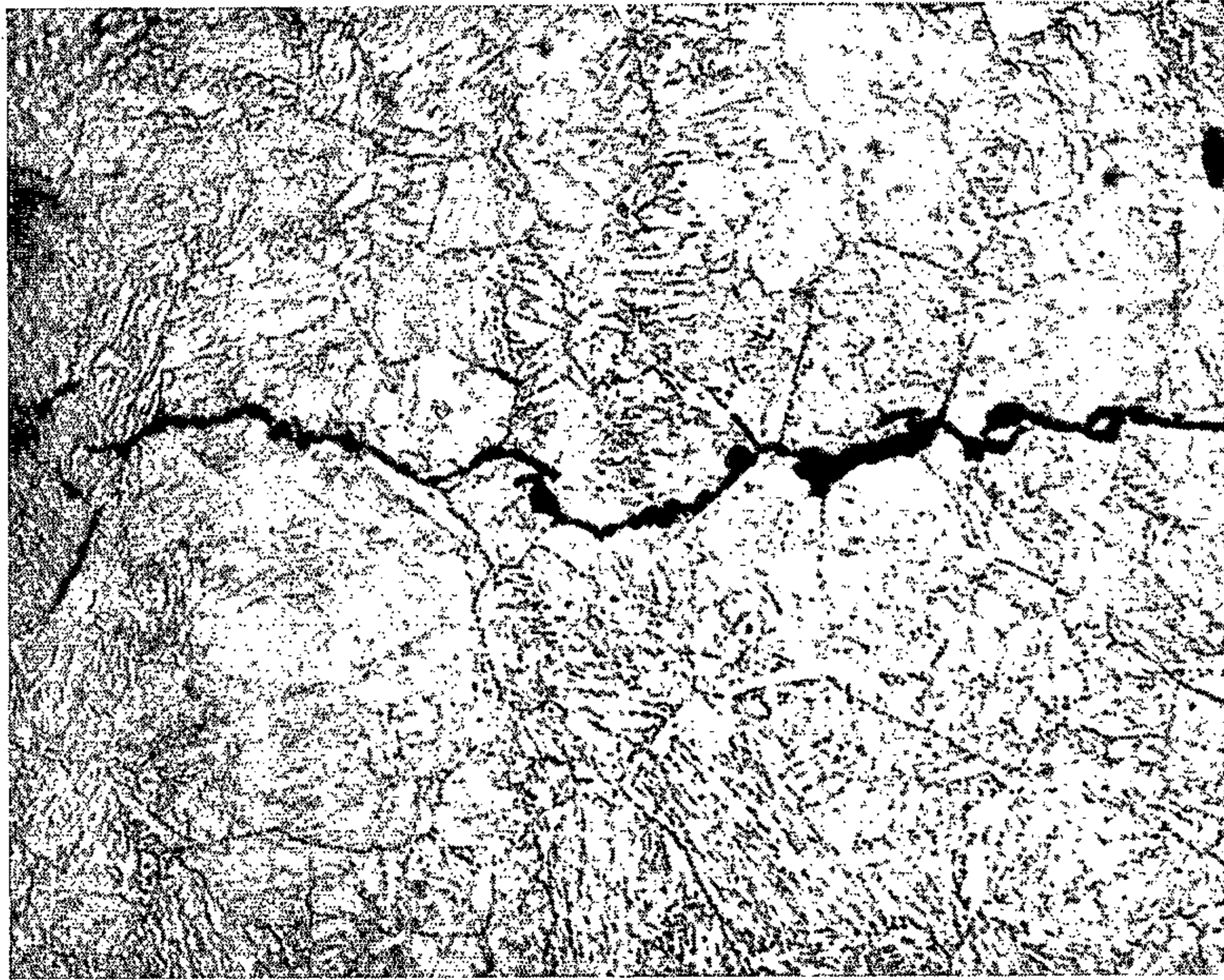


Fig. 3 *a*. (G × 500.)



Fig. 3 *b*. (G × 540.)

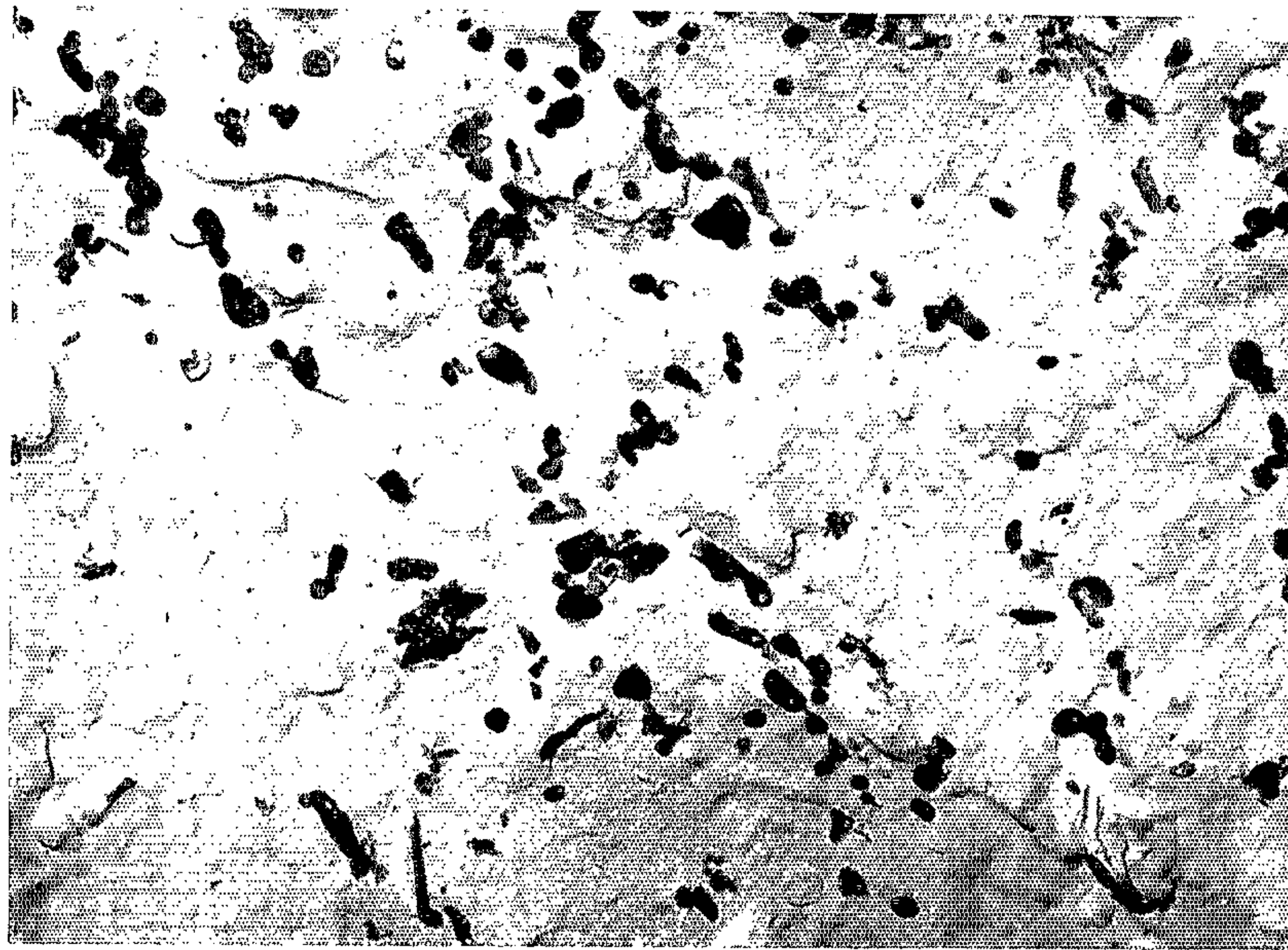


Fig. 4 *a*. (G × 10.500).

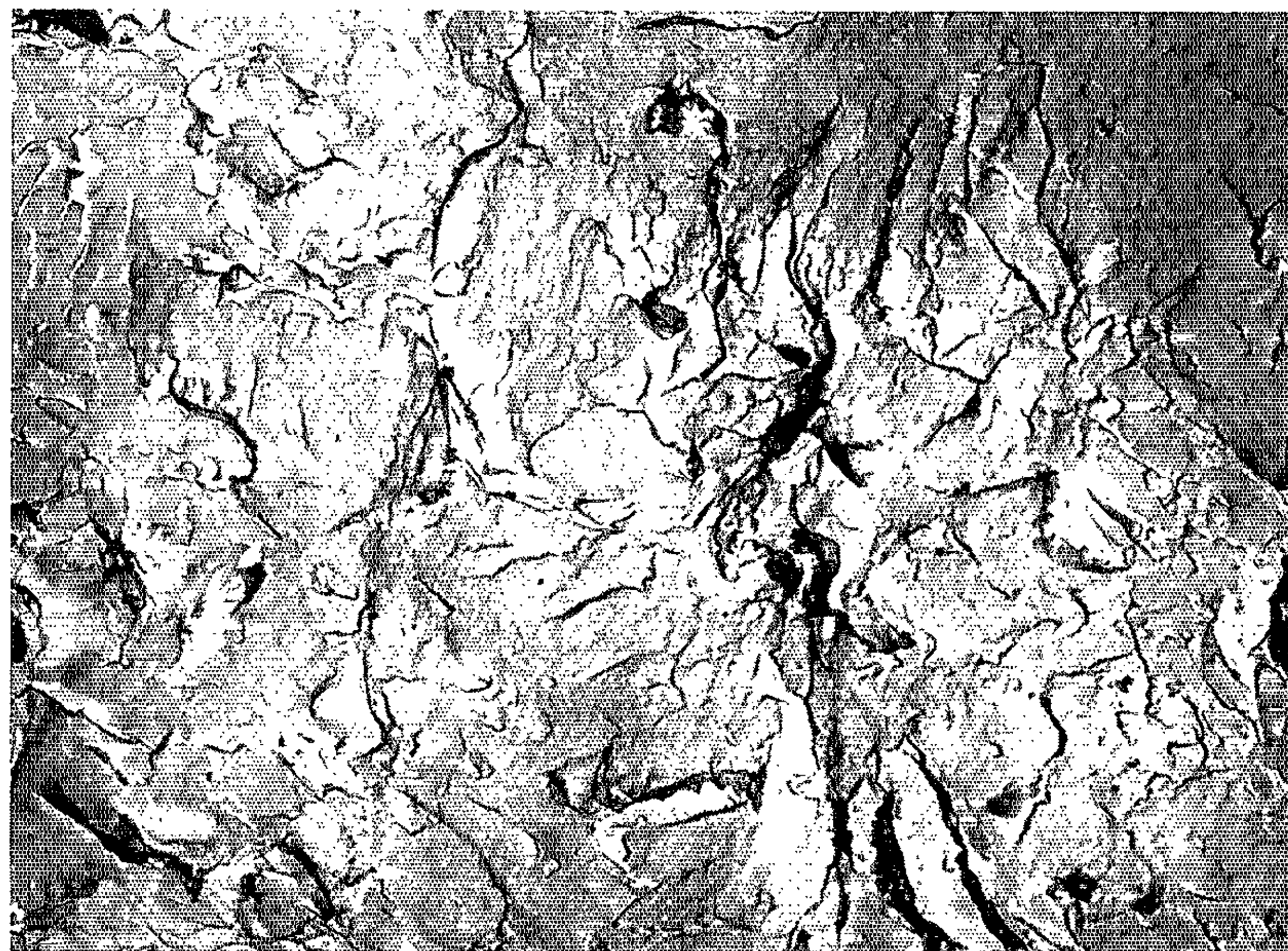


Fig. 4 *b*. (G × 10.500).

Fig. 4. — Microfractographies électroniques de faciès de rupture par corrosion sous tension en présence d'hydrogène.
a. État fragilisé;
b. État non fragilisé.

Les caractéristiques mécaniques de l'acier aux deux états indiqués sont :

Traitement thermique.	$E_{0,2}$ *h* bar.	R *h* bar.	A (%).	Dureté Vickers.
A 1	73	85,7	22,6	276
A 13	74	87	22,4	271

On peut voir que les caractéristiques classiques ne décèlent pas de fragilisation à la suite du deuxième traitement, c'est-à-dire du séjour de 48 h à 500°C (texture A 13).

Les micrographies optiques montrent néanmoins une attaque sélective aux joints de grains pour la texture A 13. De même, les courbes de résilience en fonction de la température d'essai sur éprouvettes Charpy à entaille en V accusent une fragilisation sur la texture A 13 (*fig.* 1).

Pour mettre en évidence la fragilité de revenu par notre méthode de corrosion sous tension en présence d'hydrogène, on a réalisé des essais dans un milieu sulfurique décinormal additionné de 5 mg d'anhydride arsénieux par litre et sous polarisation cathodique, avec une densité de courant de 15 mA/cm². Les contraintes de traction appliquées étaient inférieures à la limite d'élasticité à 0,2 %.

Les éprouvettes utilisées sont cylindriques et leur partie utile mesure 5 mm de diamètre et 25 mm de longueur. Pour obtenir un état de surface aussi homogène que possible, les parties utiles des éprouvettes ont été rectifiées soigneusement et dans les mêmes conditions.

On donne sur la figure 2 les durées de vie jusqu'à rupture, en fonction des contraintes appliquées pour les deux états structuraux envisagés.

En dehors du fait que les valeurs des contraintes de non rupture pour les textures A 1 et A 13 sont différentes, le décalage des courbes « durée de vie/contraintes » permet de conclure à la mise en évidence du phénomène de fragilité de revenu par notre méthode de corrosion sous tension en présence d'hydrogène.

L'examen micrographique des éprouvettes expérimentées (*fig.* 3 *a* et 3 *b*) montre que les fissures sont intergranulaires pour la texture A 13 (état fragilisé) et principalement transgranulaires pour la texture A 1 (état non fragilisé). L'observation microfractographique des surfaces de rupture au microscope électronique (*fig.* 4 *a* et 4 *b*) a confirmé ces constatations.

Dans le cas des textures fragiles, le caractère intergranulaire des fissures observées est en bon accord avec les théories qui attribuent la fragilité de revenu à des modifications aux joints de grain, et il montre que la propagation d'une rupture due à l'action de l'hydrogène peut être

influencée par des perturbations aux joints de grains même si la présence d'un précipité n'est pas détectable.

En résumé, il ressort des présents résultats que les essais de corrosion sous tension en présence d'hydrogène, constituent une méthode sensible pour la mise en évidence des modifications structurales très fines, comme celles responsables du phénomène de fragilité de revenu. Ils illustrent aussi l'hypothèse d'une corrélation entre la sensibilité à l'entaille, mesurée ici par des essais de choc sur barreau entaillé, et la susceptibilité à la corrosion sous tension en présence d'hydrogène.

(*) Séance du 24 mai 1965.

(1) Mme S. Béchet et L. Beaujard, *Rev. Met.*, 54, 1957, p. 107.
(2) P. A. Jacquet, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 664.
(3) Kaddou-Rosenthal, *Trans. A. S. M.*, 52, 1960, p. 116.
(4) H. Jolivet et G. Vidal, *Rev. Met. Mem.*, 41, 1944, p. 378 et 403.
(5) E. Herzog, *Corrosion et Anticorrosion*, janvier-février, mars-avril, mai-juin 1954.
(6) P. G. Bastien, *Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture* (Symposium), Rhodin, 1959, p. 311.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie,*
185, *rue du Président-Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye, Seine-et-Oise.*)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur l'étude des solutions de macromolécule par la décroissance de la fluorescence polarisée.* Note (*) de M. **Philippe Wahl**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de la décroissance des composants $I_{\parallel}$ et $I_{\perp}$ de la fluorescence polarisée émise par les macromolécules, doit permettre la détermination des temps de relaxation de diffusion Brownienne, si ces temps de relaxation ne sont pas très différents du temps de décroissance de la fluorescence totale.

Jablonski a montré que la mesure des temps de décroissance moyens des composantes polarisées principales $I_{\parallel}$ et $I_{\perp}$ de la fluorescence, permet la détermination de l'anisotropie d'émission fondamentale et du volume des molécules émettrices sphériques [(1), (2)]. La méthode a été récemment appliquée à l'étude de l'uranine dans divers solvants au moyen d'un fluoromètre de phase (3).

Nous nous proposons de discuter ici l'utilisation de cette méthode à l'étude des macromolécules en solution. Au lieu de considérer les temps de décroissance moyens, nous envisageons la mesure des courbes de décroissance elles-mêmes, rendue possible par la mise au point des photomultiplicateurs rapides et des techniques d'échantillonnage [(14), (15)]. On sait que l'intensité totale de la fluorescence (rayonnée dans toutes les directions) décroît exponentiellement à partir du moment de l'excitation suivant une loi

(1) $$I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}},$$

où τ est le temps de décroissance moyen, ou durée de l'état excité (4). Par suite du mouvement Brownien de rotation, la répartition de l'intensité lumineuse suivant les composantes principales $I_{\parallel}$ et $I_{\perp}$ de la fluorescence polarisée varie au cours du temps. Soit $r(t)$ l'anisotropie d'émission instantanée définie par (2) : (cas de la lumière excitatrice de polarisation rectiligne)

(2) $$r(t) = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}}.$$

Puisque

(3) $$I_{\parallel} + 2I_{\perp} = I.$$

On a

(4) $$I_{\parallel} - I_{\perp} = Ir = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}},$$

Il en résulte que (2)

(5) $$I_{\parallel} = \frac{I_0}{3}(1 + 2r)\, e^{-\frac{t}{\tau}},$$

(6) $$I_{T} = \frac{I_0}{3}(1 - r)\, e^{-\frac{t}{\tau}}.$$

On voit donc que la mesure de la décroissance de $I_{\parallel}$ et $I_{\perp}$ ou de deux de leurs combinaisons linéaires indépendantes permet de déterminer $r(t)$ qui est relié à la diffusion Brownienne de rotation des molécules émettrices. Un procédé commode sera de mesurer $I_{\parallel} - I_{\perp}$ et I et de tracer la courbe

$$\log r = \log I_0 + \log (I_{\parallel} - I_{\perp}) - \frac{t \log e}{\tau} \tag{7}$$

en fonction de t.

Si les molécules sont sphériques on aura [(2), (5)],

$$r = r_0 e^{-\frac{3t}{\rho}} \tag{8}$$

ou r_0 est l'anisotropie d'émission fondamentale et ρ le temps de relaxation de la sphère. $\log r(t)$ sera représenté par une droite dont la pente fournira ρ [$\rho = 3\,(k\mathrm{T}/\eta \mathrm{V})$, ou k est la constante de Boltzmann, T la température absolue, η la viscosité de la solution, V le volume de la molécule]. Si les molécules sont en forme d'ellipsoïdes symétriques, $r(t)$ sera la somme de trois exponentielles où interviennent les deux temps de relaxation principaux [(6), (7)]. $\log r(t)$ ne sera donc plus linéaire. Cependant la tangente initiale de cette courbe permettra de déterminer un temps de relaxation moyen dont la valeur dépendra de l'orientation du groupe fluorescent par rapport aux axes de la molécule.

Si toutes les orientations du groupe fluorescent sont également probables, on obtiendra la moyenne harmonique ρ_h des temps de relaxation principaux. (Cette hypothèse est probablement fondée pour de nombreuses protéines conjuguées.)

Afin de nous rendre compte de la possibilité de mesurer ρ_h nous prendrons quelques exemples numériques : la durée de vie du D. N. S. est de l'ordre de 12 ns [(9), (10)]. Si ce groupe fluorescent est couplé avec une molécule dont le temps de relaxation est 36 ns (correspondant à peu près à une protéine globulaire de masse moléculaire de 20 000) la décroissance de $I_{\parallel} - I_{\perp}$ sera de 6 ns, donc sera facilement mesurable.

Si $\rho_h = 320$ ns (correspondant à une protéine de masse moléculaire d'à peu près 200 000) le temps de décroissance de $I_{\parallel} - I_{\perp}$ sera seulement de 10 % inférieur à celui de durée de vie du D. N. S. La mesure de ρ_h sera donc peu précise.

Enfin si ρ_h est de l'ordre de 3 ns, le temps de décroissance de $I_{\parallel} - I_{\perp}$ est de l'ordre de 1 ns, à la limite des possibilités de la méthode.

Nous essayerons maintenant d'évaluer l'influence de la rotation du groupe fluorescent autour des liaisons de valence qui le rattachent à la macromolécule en nous basant sur le modèle simple d'une molécule sphérique portant un groupement fluorescent mobile autour d'un axe de rotation (11).

Dans ce cas on a

(9) $$r(t) = A e^{-\frac{3t}{\rho}} + B e^{-\left(\frac{3t}{\rho}+\frac{2t}{\rho_F}\right)} + C e^{-\left(\frac{3t}{\rho}+\frac{t}{\rho_F}\right)}, \quad \text{avec} \quad A + B + C = r_0.$$

ρ est le temps de relaxation de la macromolécule et ρ_F celui du groupe fluorescent supposé sphérique.

En général ρ_F est très inférieur à ρ si bien que les deux derniers termes de l'expression (9) sont négligeables devant le premier. On pourra donc écrire

(10) $$r(t) = A e^{-\frac{3t}{\rho}}, \quad \text{avec} \quad A < r_0$$

(10) est donc la même forme que (8) et la détermination de ρ sera la même que dans les cas précédents. Par exemple, soit une macromolécule couplée avec le D. N. S. et dont le temps de relaxation à 25° et pour une viscosité de 1 cp est de 30 ns, ($\rho_F = 2.10^{-10}$ s dans les mêmes conditions) [(11), (12), (13)]. Les courbes de décroissance pourront être mesurées pendant plusieurs dizaines de nanosecondes [(14), (15)]. Au bout de 1 ns les trois exponentielles de la formule (9) seront respectivement de 0,9, $4,5.10^{-5}$ et 10^{-9}. La formule (10) constitue donc une très bonne approximation.

On voit qu'un avantage important de la méthode préconisée ici sur la méthode de la dépolarisation de fluorescence, est d'offrir la possibilité de déterminer des temps de relaxation dans un solvant et à une température déterminée. En effet la détermination de ces quantités par la dépolarisation de fluorescence ne peut se faire que par des mesures dans des solvants de viscosités différentes.

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) A. JABLONSKI, *Z. Phys.*, 95, 1935, p. 53; 103, 1936, p. 526.
(2) A. JABLONSKI, *Z. Naturforschg*, 16 *a*, 1961, p. 1.
(3) R. K. BAUER, *Z. Naturforschg*, 18 *a*, 1963, p. 718.
(4) Th. FORSTER, *Fluoreszeng organischer Verbindungen*, Vandenhoek et Ruprecht, Göttingen, 1952.
(5) F. PERRIN, *Ann. Phys.*, Paris, 12, 1929, p. 169.
(6) F. PERRIN, *J. Phys. Rad.*, 5, 1934, p. 33; 7, 1936, p. 1.
(7) R. MEMMING, *Z. f. Physik. Chemie*, 28, 1961, p. 168.
(8) G. WEBER, *Advances en Prot. Chem.*, 8, 1953, p. 415.
(9) R. F. STEINER et A. J. MC ALISTER, *J. Polym. Sc.*, 24, 1957, p. 105.
(10) M. FREY, Ph. WAHL, H. BENOIT, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 1005.
(11) YU. YA. GOTTLIEB et PH. WAHL, *J. Chim. Phys.*, 60, 1963, p. 840.
(12) Ph. WAHL, *Thèse*, Strasbourg, 1962.
(13) Ph. WAHL et G. WEBER (à paraître).
(14) KOECHLIN, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 391; *Thèse*, Paris, 1961.
(15) G. PFEFFER, H. LAMI, G. LAUSTRIAT et A. COCHE, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1035.

(*Centre de Recherches sur les macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Mise en évidence d'une variation de structure d'un polymère par équilibre de sédimentation en gradient de densité.* Note (*) de MM. **Marcel Jacob**, **Claude Reiss** et **Henri Benoit**, présentée par M. Georges Champetier.

Par des mesures d'équilibre de sédimentation en gradient de densité à température ordinaire, on peut mettre en évidence une différence entre les volumes spécifiques partiels solvatés d'un échantillon de polystyrène isotactique et d'un échantillon atactique. Cette différence disparaît si l'on effectue l'expérience à température élevée (87°C), ce qui permet de penser que la structure à courte distance des deux sortes de chaînes devient semblable.

Buchdahl et Ende [1] ont montré que lorsqu'on étudiait par équilibre de sédimentation en gradient de densité un mélange formé d'un polystyrène isotactique et d'un polystyrène atactique, on obtenait deux bandes d'équilibre différentes, ce qu'ils attribuaient à une différence de volume spécifique partiel entre ces deux échantillons.

Différentes expériences entreprises par l'un d'entre nous, nous ont amenés à émettre l'hypothèse que les différences entre les propriétés

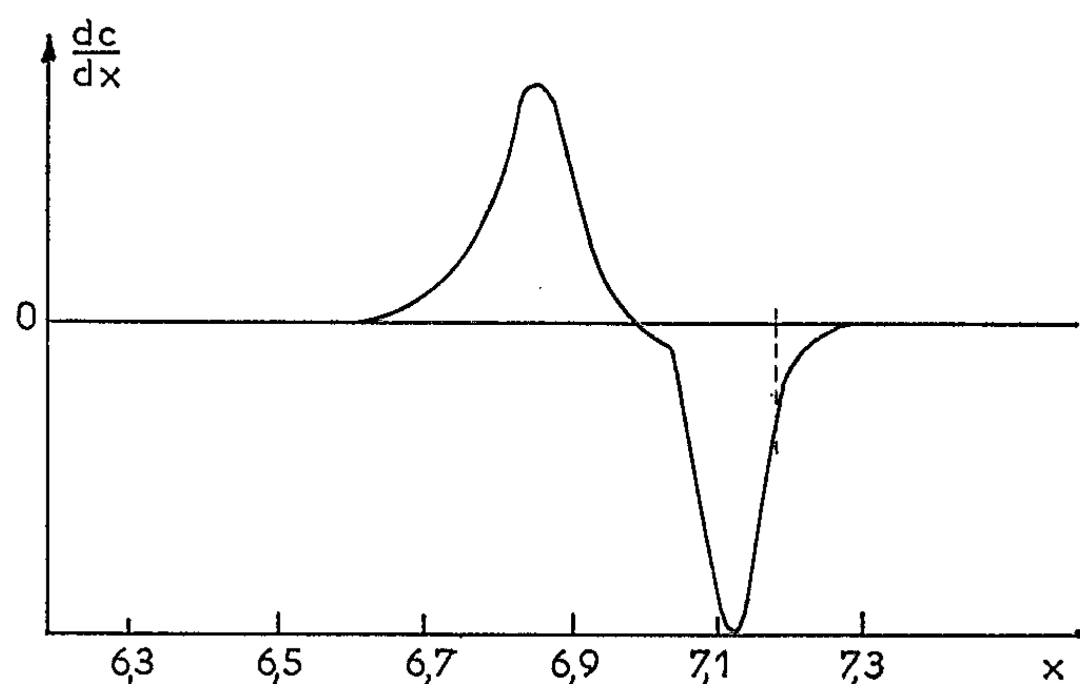


Fig. 1 *a*.

physicochimiques mises en évidence entre les deux types de polymères à basse température disparaissaient à haute température. Nous avons repris l'étude de l'équilibre en gradient de densité, mais cette fois en fonction de la température, afin de voir si ce type d'expérience confirmait cette hypothèse.

Les polymères étudiés étaient un échantillon de polystyrène isotactique de masse moléculaire $M_w = 940\,000$ préparé à l'aide du catalyseur Ziegler-Natta et un polystyrène atactique qui a été obtenu par polymérisation anionique selon Swarc; sa masse moyenne en poids était de $M_w = 900\,000$.

Les mesures d'équilibre de sédimentation en gradient de densité ont été faites dans les mêmes conditions expérimentales que celles de R. Buchdahl, H. A. Ende, L. H. Peebles; des solutions de polystyrène de concentration de l'ordre de 0,3 g/l dans un mélange de 380 g/l de bromoforme dans le benzène ont été centrifugées à 29 500 t/mn jusqu'à l'équilibre. Nous avons

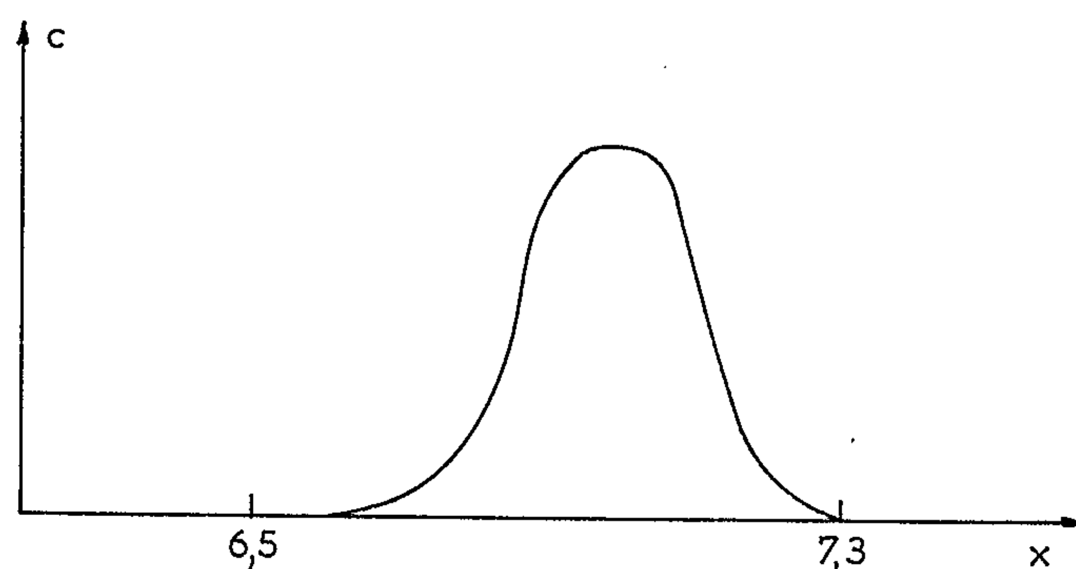


Fig. 1 *b*.

utilisé une ultracentrifugeuse Beckman type « Spinco » équipée d'un rotor en titane et d'une installation permettant de travailler à température élevée. Pour éviter d'avoir des condensations d'huile sur les lentilles du système optique, nous avons été obligés d'isoler thermiquement ces dernières en les fixant sur des supports en amiante. Cette mesure s'avérant insuffisante, nous avons de plus, réchauffé ces supports grâce à une résis-

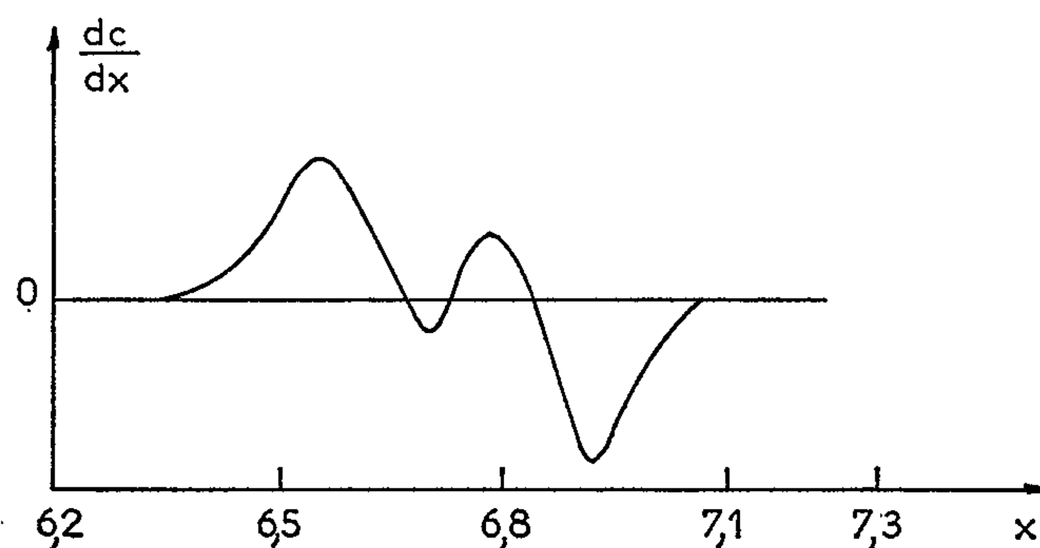


Fig. 2 *a*.

tance électrique branchée en parallèle sur le système de chauffage pour haute température.

Nous avons d'abord effectué la mesure à 87°C et sur la figure 1 nous avons tracé les courbes obtenues à cette température. La courbe 1 *a* représente la courbe expérimentale corrigée de la courbure due au gradient d'indice du mélange de solvants. Elle indique la variation de dc/dr en fonction de r, c étant la concentration en polymère et r la distance à l'axe de rotation. La courbe 1 *b* est la courbe intégrale de la courbe 1 *a* et repré-

sente la répartition de concentration de polymère dans la cellule. Cette courbe n'est pas gaussienne, mais elle est symétrique, ce qui montre que les deux pics formés par chaque échantillon ont leurs axes de symétrie confondus.

L'équilibre à 87° étant établi au bout de 41 h, nous avons refroidi lentement le rotor tout en continuant à tourner à 29 500 t/mn pendant 24 h. A 20°, il s'établit un nouvel équilibre qui nous a fourni les courbes de la figure 2. On voit clairement dans ce cas, qu'il s'agit d'une répartition à deux pics. On peut déterminer les deux courbes dont la somme correspond à cette répartition. L'emplacement de chaque pic doit nous permettre de calculer le volume spécifique partiel de chacune des espèces. Nous avons

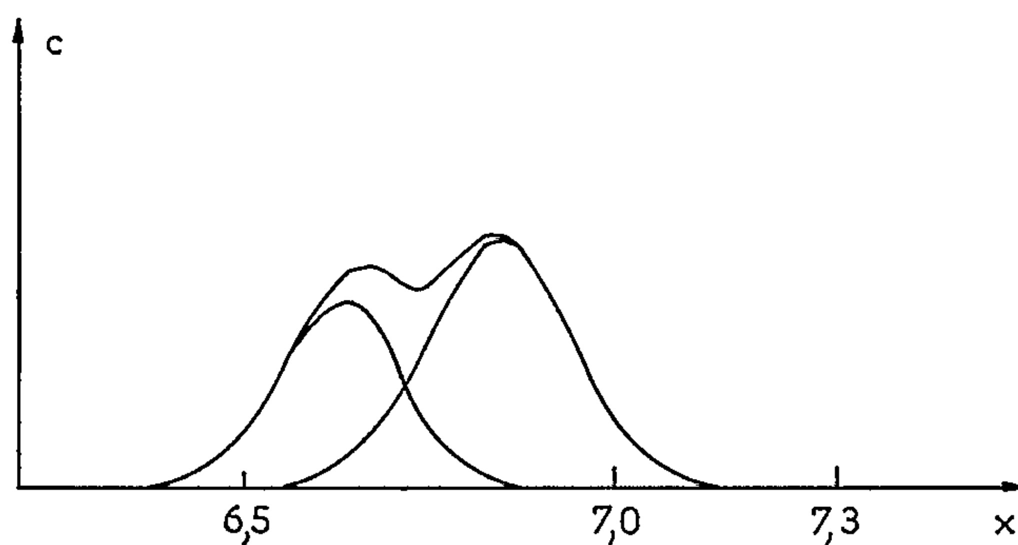


Fig. 2 *b*.

effectué ce calcul d'une façon approchée en supposant le mélange de solvants idéal et en négligeant l'influence de la solvatation du polymère et de la compression sur le gradient de densité [gradient de composition idéal ([3])]. Dans ces conditions, on trouve pour l'échantillon atactique, $\bar{v}_s = 0{,}8680$ et pour l'échantillon isotactique, $\bar{v}_s = 0{,}8596$, c'est-à-dire une différence des $\Delta\bar{v}_s = 0{,}0084$ cm^3/g. Ces expériences confirment donc nos hypothèses. En tenant compte des résultats obtenus par d'autres techniques ([2]), il semble que la seule explication qu'on puisse en donner soit la suivante. A température ordinaire, le polystyrène isotactique a une configuration hélicoïdale, les séquences stéréorégulières forment des sous-unités plus ou moins longues. Ces séquences ayant une structure ordonnée, ont un volume spécifique partiel différent de celui du polystyrène atactique et peuvent avoir une solvatation préférentielle différente. Il faut remarquer que la valeur de $\Delta\bar{v}_s$ que nous avons obtenue est plus faible que celle qu'ont rapportée Buchdahl et Ende, ce qui est sans doute lié à la différence de stéréorégularité des échantillons utilisés. Les mesures de densité pourraient peut-être fournir une méthode de détermination de la stéréorégularité. Lorsqu'on augmente la température, la structure hélicoïdale du polystyrène ou plus précisément l'effet coopératif stabilisant l'hélice disparaît et la conformation des chaînes iso- et atactique devient semblable, ce qui entraîne l'égalité de leurs volumes spécifiques et de

leurs solvatations. On aurait donc une transformation analogue à la transition hélice-chaîne de Gauss observée sur les polypeptides.

(*) Séance du 21 juin 1965.

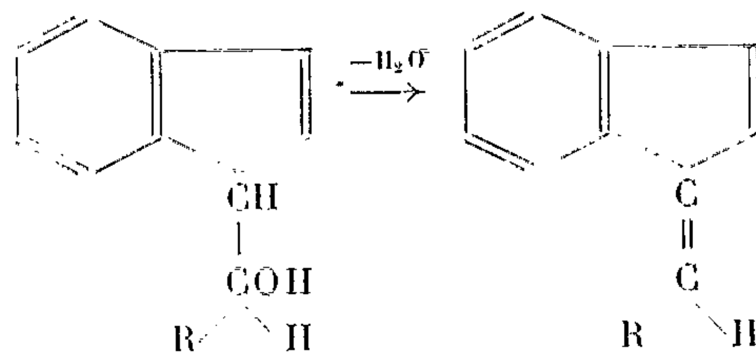
(1) R. Buchdahl, H. A. Ende et L. H. Peebles, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 1468.
(2) C. Reiss et H. Benoit, *I. U. P. A. C.*, Prague, 1965; *J. Pol. Sc.* (à paraître).
(3) M. Jacob, J. Dayantis et H. Benoit, *J. Chim. Phys.*, 73, 1965.

(Centre de Rercherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude de quelques hydroxyalcoyl-1 indènes et polymérisation cationique des benzofulvènes correspondants.* Note (*) de M. ERNEST MARÉCHAL, présentée par M. Georges Champetier.

Les hydroxyalcoyl-1 indènes (benzofulvanols de Courtot) ont été repréparés et leur structure étudiée à l'aide de la résonance magnétique nucléaire. Dans le cas de l'hydroxyméthyl-1 indène la fixation du groupe hydroxyalcoyle se fait en 1 ou 3 suivant le mode de préparation. La polymérisation cationique des benzofulvènes correspondants a donné des polymères n'ayant que de faibles viscosités intrinsèques.

1. PRÉPARATION DES BENZOFULVÈNES ([1]). — Ces hydrocarbures sont obtenus par déshydratation des hydroxyalcoyl-1 indènes (benzofulvanols).

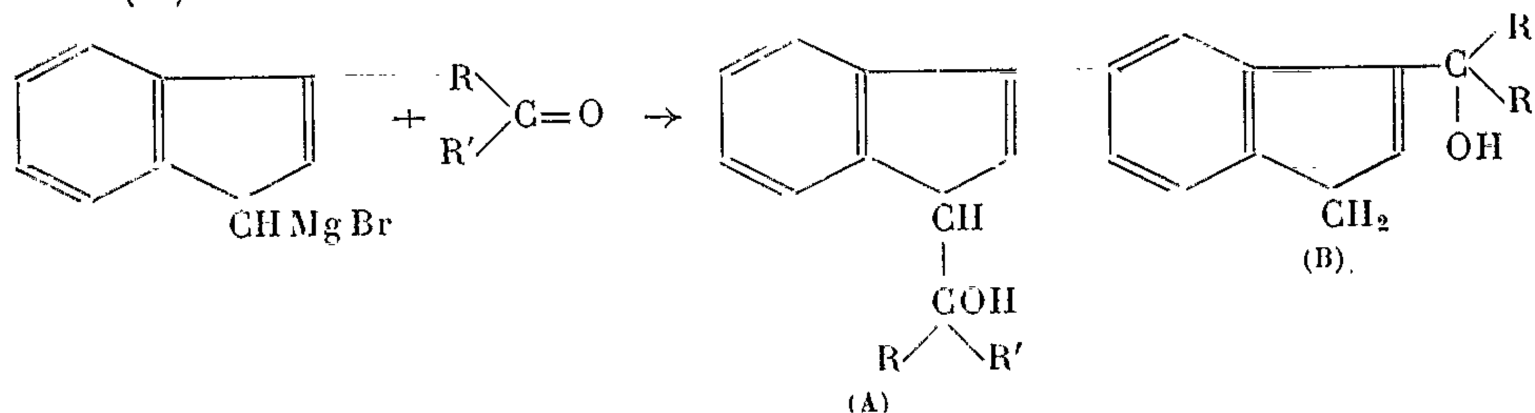


Deux difficultés majeures se rencontrent dans leur préparation et leur conservation :

a. Les benzofulvènes (particulièrement les deux premiers termes de la série) se polymérisent en présence de tous les déshydratants classiques, quelles que soient les conditions de température et de concentration. Le benzofulvène ne semble pas avoir été préparé à nouveau depuis Courtot, qui avait d'ailleurs signalé cette difficulté. Comme lui, nous avons finalement déshydraté sur alumine à 250°C. Nous pensons cependant, que même dans ces conditions, il se forme des traces de dimère par polymérisation thermique.

b. Le benzofulvène, et à un degré moindre son dérivé méthylé, s'oxydent avec une rapidité extrême.

2. PRÉPARATION DES HYDROXYALCOYLINDÈNES. ÉTUDE DE LEUR STRUCTURE ET DE LEUR ISOMÉRISATION. — 1° *Étude bibliographique.* — Courtot ([2]) avait obtenu par condensation d'aldéhydes et de cétones sur le magnésien de l'indène des dérivés qu'il désignait sous le nom de benzofulvanols, et auxquels il attribuait la structure d'hydroxyalcoyl-1 indènes (A) :



Pour deux de ces produits (A : $R=R'=CH_3$ et A : $R=H$, $R'=C_6H_5CH_2$) il avait en outre montré, qu'en milieu basique (pyridine ou potasse) ils s'isomérisaient en dérivés du type (B) [(2), (3)]. La structure des dérivés (A) et (B) avait été établie par étude de leurs produits d'oxydation par le permanganate de potassium. Cependant il ne semble pas qu'il ait fait une étude systématique de ce phénomène puisqu'il ne signale qu'un dérivé [auquel il attribue la structure (A) pour les termes de la série dont nous reprenons ici l'étude : (hydroxyméthyl)-1 indène, (hydroxy-1′ éthyl)-1 indène, (hydroxy-1′ propyl)-1 indène].

Plus récemment E. Ghera et Y. Sprinzak (4) ont préparé les composés du type (B) suivants : $R=CH_3$, $R'=H$; $R=C_2H_5$, $R'=H$; $R=R'=CH_3$ par action des aldéhydes et cétones correspondants sur l'indène en solution pyridinique. En partant des benzofulvanols de Courtot correspondants et en les traitant par une base ils réobtiennent leurs propres composés.

Enfin E. Huisgen et G. Seidl (5) dans le but de synthétiser l'hydroxyméthyl-1 indane [forme hydrogénée commune des composés (A) et (B) reprennent la synthèse du benzofulvanol de Courtot mais en travaillant en solution toluénique, avec le méthanal monomère, au lieu d'opérer dans l'éther avec le trioxyméthylène. Ils isolent un liquide jaune dont la structure n'est pas étudiée.

2° *Préparation des benzofulvanols.* — Nous avons préparé ces composés en suivant la technique de Courtot (1). Dans le cas de l'hydroxyméthylindène nous avons condensé le méthanal sous deux formes : gaz monomère et trioxyméthylène. Dans tous les cas les conditions expérimentales ont été les mêmes : reflux de l'éther, hydrolyses faites dans une solution aqueuse de chlorure d'ammonium. Tous nos essais avec des aldéhydes monomères ont donné des hydroxyalcoyl-1 indène [type (A)]. Cependant la condensation avec le trioxyméthylène a donné le dérivé du type (B); dans ce dernier cas il a fallu 6 h pour condenser le trioxyméthylène alors que pour condenser la même quantité de méthanal monomère 30 mn ont suffi; cependant si l'on maintient, dans le cas de la condensation du méthanal monomère, le reflux durant 6 h on obtient toujours le dérivé (A), il semble donc que ce ne soit pas la différence de temps de reflux qui soit responsable de la fixation en 3 dans le cas du trioxyméthylène.

Caractéristiques des hydroxyalcoylindènes :

a. Hydroxyméthyl-1 indène (A : R = H; R′ = H) : Obtenu par condensation du bromoindénylmagnésium avec le méthanal monomère.

$\acute{E}_3$ 101°C (Courtot : 134-135°C); n_D^{23} 1,5860.

Analyse : calculé %, C 82,19; H 6,85; trouvé %, C 82,1; H 6,9.

Uréthane : cristaux blancs, F 122°C.

Analyse : calculé %, C 76,98; H 5,66; trouvé %, C 77; H 5,8.

b. Hydroxyméthyl-3 indène (B : R = H, R′ = H) : Obtenu par condensation du trioxyméthylène avec le bromoindénylmagnésium. $\acute{E}_3$ 112-115°C.

Après un temps très long (4 à 8 jours) le liquide a donné un verre que nous avons recristallisé dans l'éther de pétrole. Cristaux blancs, F 68°C.

(Notons que dans les mêmes conditions le dérivé 1 ne se solidifie pas, même au bout d'un mois.)

Analyse : calculé %, C 82,19; H 6,85; trouvé %, C 82,2; H 7.

L'uréthane n'a pu être isolé.

Remarque. — Par reflux de l'hydroxyméthyl-1 indène dans la pyridine nous avons obtenu, quantitativement, l'hydroxyméthyl-3 indène.

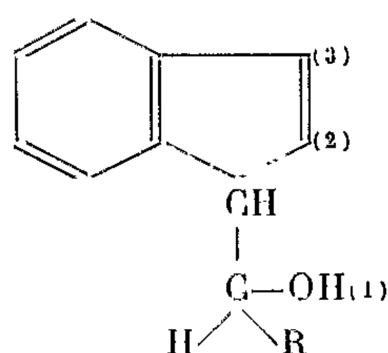
c. (*Hydroxyéthyl*-1')-1 *indène* (A : R = CH_3, R' = H) : $É_3$ 105°C. Cristaux blancs, F 59°C (éther de pétrole).

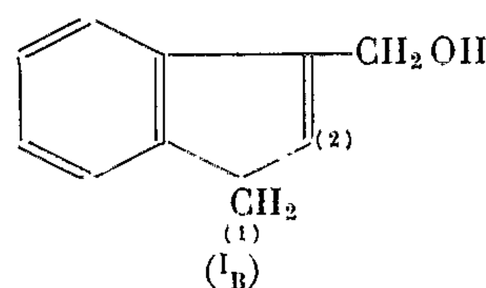
Analyse : calculé %, C 82,5; H 7,50; trouvé %, C 82,6; H 7,6.

d. (*Hydroxypropyl*-1')-1 *indène* (A : R = C_2H_5, R' = H) : $É_4$ 118°C; n_D^{23} 1,5288.

Analyse : calculé %, C 82,76; H 8,04; trouvé %, C 82,7; H 8,1.

3° *Spectres de résonance magnétique nucléaire des benzofulvanols; structures.* — Les spectres ont été enregistrés sur un spectrographe Varian A 60, le deutériochloroforme étant pris comme solvant et le tétraméthylsilane comme référence interne $\delta_{TMS} = 0$. Les déplacements chimiques exprimés en parties par million sont donnés par le tableau ci-dessous et correspondent aux structures suivantes :





(I_A) R = H (II_A) R = CH_3 (III_A) R = C_2H_5

Composés.	Protons aromatiques.	Protons éthyléniques.	CH_2 indénique (¹).	Proton tertiaire indénique (¹).	Proton hydroxylique.	Proton méthylique.
(I_A).....	7 –7,5	6,33–6,83 (2 protons)	–	3 –3,45	3,2	–
(I_B).....	7,1–7,5	6,35 (1 proton)	4,6 (2 protons)	–	2,7	–
(II_A)....	7 –7,7	6,4 (2 protons)	–	3,9–4,1	2,8	1,2
(III_A)...	7 –8,1	6,48–7,75 (2 protons)	–	3,4–3,9	3,2–3,9	0,7–1,15

L'ensemble de ces résultats (et essentiellement le nombre de protons éthyléniques et indéniques) confirme ce que nous avions annoncé : dérivé substitué en 1 pour (I_A), (II_A), (III_A); dérivé substitué en 3 pour (I_B).

3. Polymérisation cationique des benzofulvènes. — Deux difficultés majeures ont été rencontrées dans cette étude :

— Difficulté d'obtenir des monomères ne renfermant pas d'impuretés oxygénées : nous avons fait toutes les opérations (déshydratation sur alumine et distillation) sous azote très pur.

— Difficulté de conserver ces monomères à l'abri de l'oxygène : nous avons fait l'ensemble des pesées et des dilutions dans une boîte à gants en atmosphère d'azote.

Toutes les polymérisations ont été effectuées à — 72°C dans le chlorure de méthylène anhydre, l'amorceur étant le tétrachlorure de titane, et la durée de polymérisation 5 mn. Dans tous les cas la concentration en monomère est 0,5 mole par litre de solution totale (des essais préalables ont montré que c'était la concentration optimale). Tous les polymères obtenus sont solubles.

1° *Polymérisation du benzofulvène* (R = H). — Un polymère de viscosité intrinsèque maximale $[\eta]$ 100 ml/g = 0,2 a été obtenu pour une concentration en amorceur de 0,15 mole par litre, le rendement étant de 80 %.

Poudre jaunâtre, F 300°C (jaunissement dès 265°C). Un dosage par le brome montre qu'il existe environ une double liaison par motif benzofulvène.

2° *Polymérisation du méthylbenzofulvène* ($R = CH_3$). — La viscosité intrinsèque maximale $[\eta]$ 100 ml/g = 0,14 a été obtenue pour une concentration en amorceur de 0,45 mole par litre de solution totale, avec un rendement de 100 %.

Poudre incolore, F 250°C (jaunissement dès 230°C). Le polymère renferme environ une double liaison par motif méthylbenzofulvène.

3° *Polymérisation de l'éthylbenzofulvène* ($R = C_2H_5$). — La viscosité intrinsèque maximale $[\eta]$ 100 ml/g = 0,16 a été obtenue pour une concentration en amorceur de 0,3 mole par litre de solution totale, avec un rendement de 94 %.

Poudre incolore, F 250°C (aucun jaunissement n'a précédé la fusion). Le polymère renferme environ une double liaison par motif monomère.

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) C. Courtot, *Ann.*, 9 (4), 1915, p. 197.
(2) C. Courtot, *Ann.*, 9 (4), 1915, p. 86.
(3) C. Courtot, *Comptes rendus*, 160, 1915, p. 523.
(4) E. Ghera et Y. Sprinzak, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 4945-4955.
(5) R. Huisgen et G. Seidl, *Ber.*, 96 (10), 1963, p. 2740-2749.

(*I.N.S. de Chimie industrielle, Mont-Saint-Aignan, S.-M.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la sulfuration du vanadium entre* 850 *et* 1100°C. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Crousier** et **Marc Laffite**, présentée par M. Georges Chaudron.

La sulfuration du vanadium par des mélanges d'hydrogène et d'hydrogène sulfuré est étudiée entre 850 et 1100°C. La réaction se fait suivant deux lois paraboliques successives, la seconde ayant une constante de vitesse supérieure à celle de la première.

Dans le cadre des recherches du laboratoire sur la cinétique de la corrosion des métaux de transition $3d$ par des atmosphères sulfurantes, nous avons étudié la cinétique de l'attaque du vanadium en plaque par l'hydrogène sulfuré entre 850 et 1100°C.

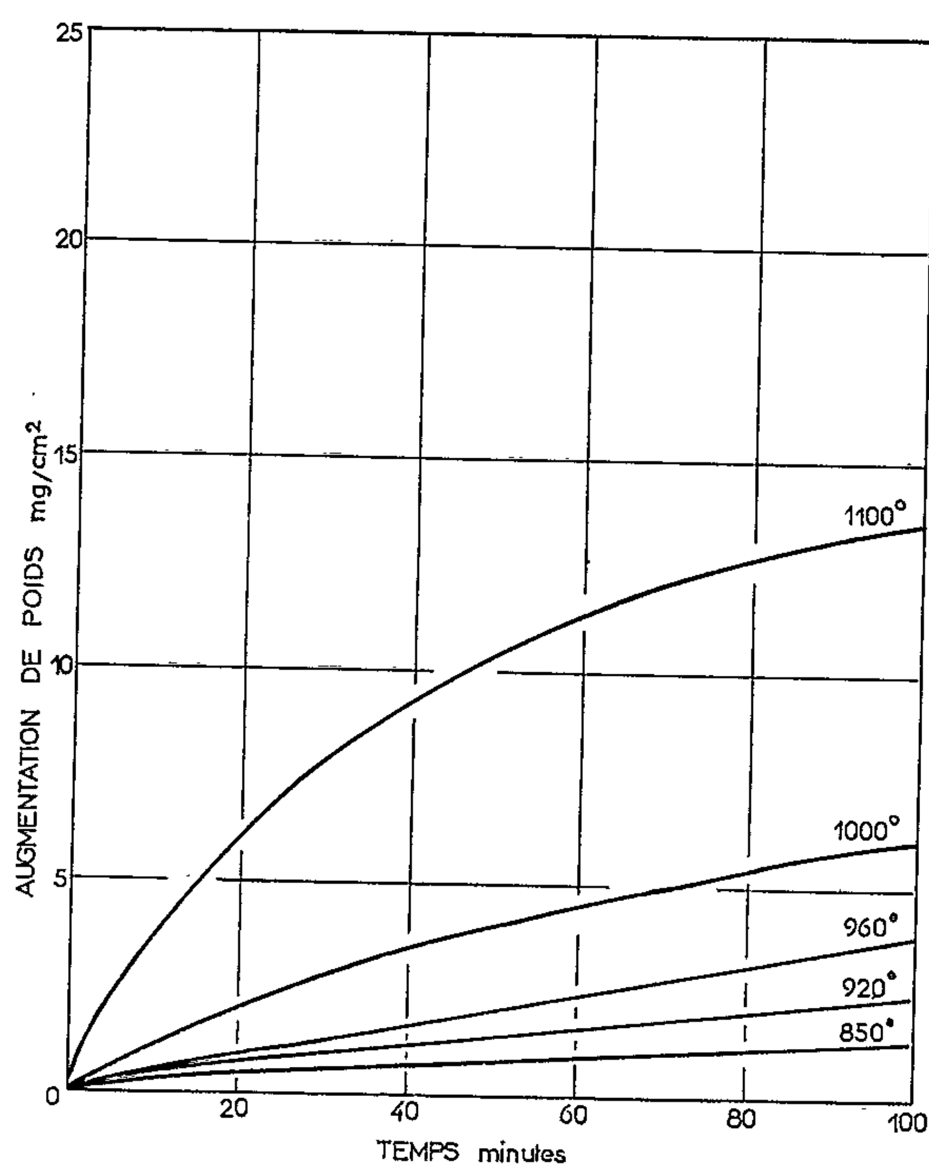


Fig. 1.

Nous n'avons trouvé, dans la littérature, aucun renseignement concernant cette réaction. D'autre part, le diagramme de phases du système vanadium soufre n'est pratiquement pas connu ([1]).

Le métal que nous avons utilisé, fourni par Johnson, Matthey et Cie, est obtenu par fusion dans un four à arc sous argon. Il est ensuite laminé

et recuit sous vide. La fiche d'analyse indique la composition suivante :

Si	Fe	Mo	Mn	Mg	Cu
400×10^{-6}.	200×10^{-6}.	80×10^{-6}.	20×10^{-6}.	10×10^{-6}.	5×10^{-6}.

$$O < 0{,}09\ \%, \quad C < 0{,}05\ \%, \quad H < 0{,}01\ \%, \quad N < 0{,}05\ \%.$$

Nous avons utilisé des plaquettes dont les dimensions approximatives étaient $0{,}8 \times 0{,}8 \times 0{,}2\ mm^3$. Ces plaquettes étaient polies mécaniquement avec les papiers abrasifs Struers n°s 220, 320, 400 et 600, puis soumises

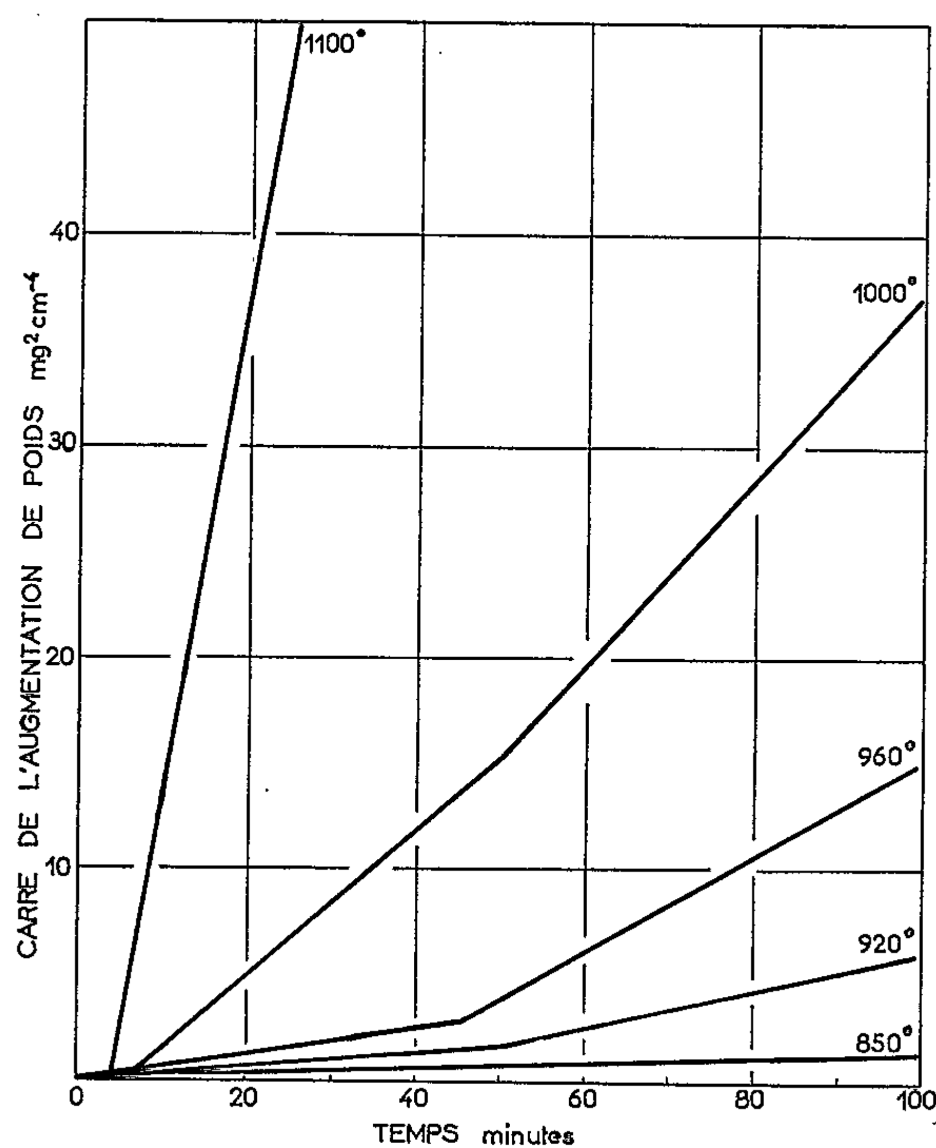


Fig. 2.

à une attaque chimique dans une solution HF 3 %, HNO_3 5 %. Elles étaient ensuite recuites dans un courant d'hydrogène pendant 2 h à la température de la réaction.

L'appareillage utilisé a déjà été décrit, à propos d'une étude sur la sulfuration du nickel ([2]). Mais, ayant constaté que la sulfuration du vanadium commence à des températures élevées, nous avons dû changer le four, celui utilisé jusqu'ici ne dépassant pas 1050°C. Par ailleurs, afin d'éviter l'échauffement de la balance par les gaz de la réaction, nous avons utilisé un tube laboratoire plus long et comportant, dans sa partie supérieure, un réfrigérant à circulation d'eau.

La sulfuration était faite dans un courant gazeux constitué par un mélange d'hydrogène sulfuré et d'hydrogène dans le rapport $p(H_2S)/p(H_2) = 7$, sous pression totale de 1 atm et avec un débit total de 260 ml/mn, correspondant à une vitesse de passage de 80 cm/mn.

L'ensemble de l'appareillage était dégazé avant d'établir la circulation d'hydrogène pour le recuit de l'échantillon. Les débits gazeux étaient ensuite réglés avant l'admission dans le tube laboratoire.

Nous avons tout d'abord effectué des essais qualitatifs. Les uns ont porté sur du vanadium en poudre : la sulfuration débute lentement vers 800°C et produit un frittage de la poudre. Poursuivie jusqu'à 1000°C, la sulfuration n'entraîne qu'un faible gain de poids.

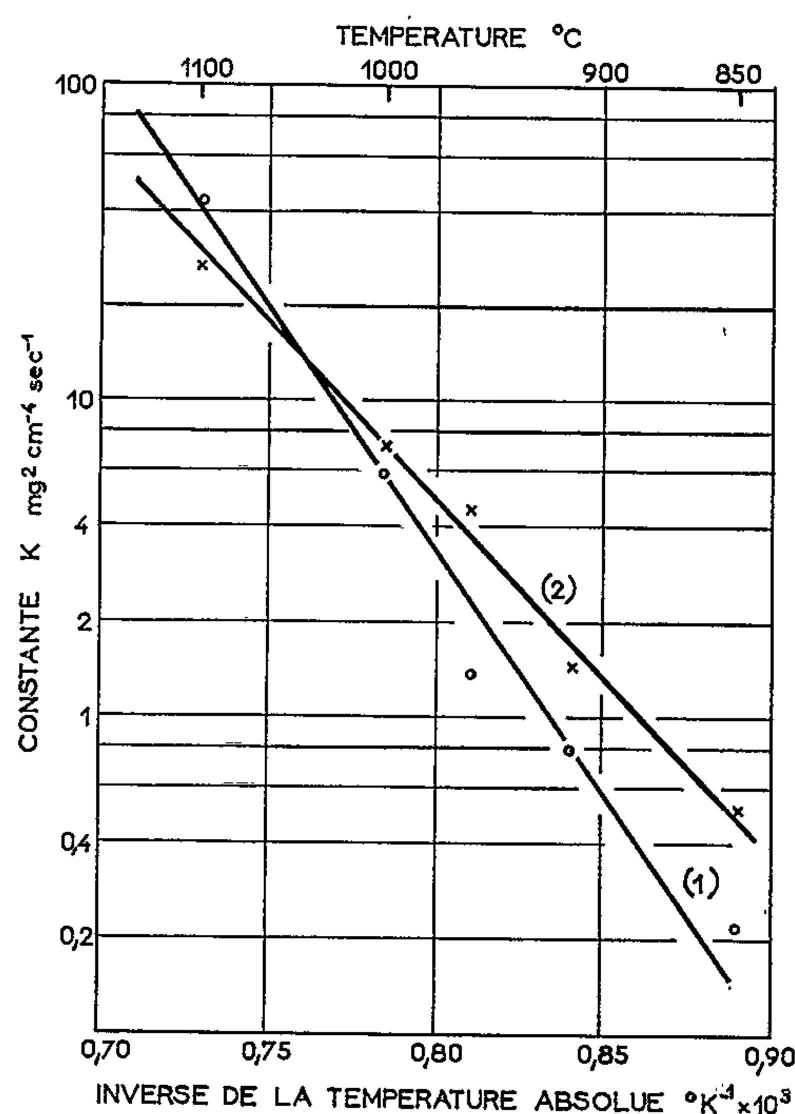


Fig. 3.

D'autres essais ont porté sur du vanadium en plaque dans un four Adamel (horizontal) porté à 1200°C. Le faible gain (43 mg pour un échantillon de 700 mg) laissait prévoir les difficultés de sulfuration du vanadium en plaque.

Nous avons effectué un premier groupe d'essais entre 850 et 1100°C. Mais il est apparu que la sulfuration du vanadium était perturbée par des réactions parasites : la sulfuration du fil de platine utilisé pour suspendre l'échantillon dans le four et la formation d'un dépôt sur ce même fil dans la partie froide du tube. Pour supprimer la sulfuration du platine nous avons utilisé un fil de silice étiré. Pour éliminer l'erreur introduite par le dépôt de soufre, nous avons fait un essai à blanc pour chaque température où nous faisions une sulfuration. Dans ces nouvelles conditions nous avons fait une seconde série d'essais aux températures de : 850, 920, 960, 1000 et 1100°C. Les résultats obtenus sont illustrés par les figures 1, 2 et 3. Ils mettent en évidence le caractère parabolique de la loi régissant

la cinétique de cette sulfuration. Les courbes donnant le carré de l'augmentation de poids en fonction du temps sont composées de deux droites à partir desquelles on peut calculer les constantes de cette loi aux différentes températures. Au début la réaction suit une loi parabolique à laquelle correspond une constante K(I). Au bout de 50 mn environ, la réaction s'accélère : elle obéit toujours à une loi parabolique, mais la constante K (II) est supérieure à K(I). La figure 3 donne la variation de ces constantes de vitesse en fonction de l'inverse des températures absolues auxquelles ont été effectués les essais. Les points obtenus sont alignés sur deux droites, des pentes desquelles on peut déduire les énergies d'activation pour les deux parties de la réaction. On trouve :

$E_1 = 36$ kcal/mole pour la première partie,
$E_2 = 28$ kcal/mole pour la seconde partie.

L'examen au microscope métallographique, grossissement 400, des échantillons après réaction ne nous a permis de mettre en évidence qu'une seule couche de sulfure, dont l'épaisseur augmente évidemment avec la durée de la réaction.

L'étude de la diffraction des rayons X par les produits obtenus à 850 et 1000°C ne met en évidence que du sulfure VS hexagonal.

L'ignorance où l'on est actuellement de la nature des sulfures de vanadium stables dans les conditions où nous sommes placés interdit l'interprétation de ces résultats autrement qu'en suggérant un mécanisme où intervient de manière prépondérante une diffusion dans la couche sulfurée qui se forme à la surface du vanadium.

(*) Séance du 14 juin 1965.

(1) M. Hansen *Constitution of binary alloys*, Mc Graw-Hill, New York, 2e éd., 1958, p. 1170.

(2) J. P. Crousier et M. Laffitte, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 162.

(*Faculté des Sciences, place Victor-Hugo, Marseille, 3e, Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'obtention de fer de haute pureté par électrolyse après purification par chromatographie d'échange d'ions.* Note (*) de M. **Vu Quang Kinh**, présentée par M. Georges Chaudron.

Un procédé de purification du fer par échangeur d'anions en milieu chlorhydrique a été mis au point. Le dépôt de fer obtenu par l'électrolyse de l'éluat est d'une pureté très poussée. En particulier, ce procédé se révèle très efficace pour éliminer les éléments migrant mal par fusion de zone tels que le nickel, le molybdène, le cuivre et le cobalt.

La préparation du fer pur au Centre d'Études de Chimie métallurgique de Vitry s'effectuait jusqu'à présent par électrolyse ([1]) suivie d'une fusion de zone ([2]). Ces opérations n'ont cependant pas permis d'éliminer complètement le nickel, le molybdène, le cuivre et le cobalt [([3]), ([4])].

En vue d'améliorer la quantité du fer, nous nous sommes proposé d'approfondir la purification par échange d'ions, qui apparaît efficace dans l'élimination du nickel ([5]). Cette technique est suivie d'une électrolyse de l'éluat, solution chlorhydrique de $FeCl_2$, qui permet d'obtenir un dépôt métallique de fer. Le principe consiste à séparer différentes impuretés du fer, par des opérations de fixations et d'élutions sélectives sur colonne de résine échangeuse d'anions (Dowex 1-X 8), en milieu chlorhydrique. La variation des coefficients de partage et des constantes d'élution en milieu chlorhydrique d'un grand nombre d'éléments a été étudiée par Krauss et coll. [([6]) à ([9])]. Nous développons ci-dessous les trois phases principales de l'opération sur colonne, en faisant abstraction de la longueur du lit de résine dont nous traitons la détermination dans une prochaine publication.

1° Fixation de Fe (II) sur la résine en milieu HCl, 11 M. Dans ce milieu, les éléments ayant leur constante d'élution très faible, sont donc fixés en même temps que Fe (II) : Cu (II), Co (II), Mn (II), Zn (II), Mo (VI) et Fe (III). Les éléments ayant une constante d'élution relativement élevée sont au contraire, entraînés dans l'éluat tels que Ni (II), Cr (III), Mg (II), Al (III), les alcalins, alcalino-terreux et terres rares (*fig.* 1).

2° Lavage de Fe (II) par HCl, 9 M. Ce lavage permet de débarrasser Fe (II) fixé sur la résine des impuretés contenues dans la solution se trouvant entre les grains.

3° Élution de Fe (II) par HCl, 2 M. Dans ce milieu, Mo (VI), Zn (II), Fe (III) et Cu (II) restent fixés; Fe (II), Mn (II) et Co (II) sont alors élués. La séparation des premières fractions de l'éluat élimine les deux derniers éléments lorsqu'ils se trouvent en faible teneur dans le fer. Une séparation spéciale de cobalt ne s'impose que si le fer en contient une quantité importante. Dans ce cas, on élue Fe (II) par HCl, 5 M qui ralentit le déplacement de Co et le retient dans la résine.

Avant la fixation de Fe (II), on met la résine sous forme Cl^- en faisant passer dans la colonne de l'acide HCl, 11 M. Après l'élution de Fe (II), on élue Mo (VI) et Fe (III) par HClO, 5 M et on lave ensuite la résine avec de l'eau pure.

Le chromatogramme de la figure 1 illustre cette purification : nous y avons représenté la progression d des différents éléments dans la résine en fonction du temps t, connaissant leur constante d'élution E et le débit D des solutions. En effet, on a $d = (ED/A)\, t$; A est la section de la colonne.

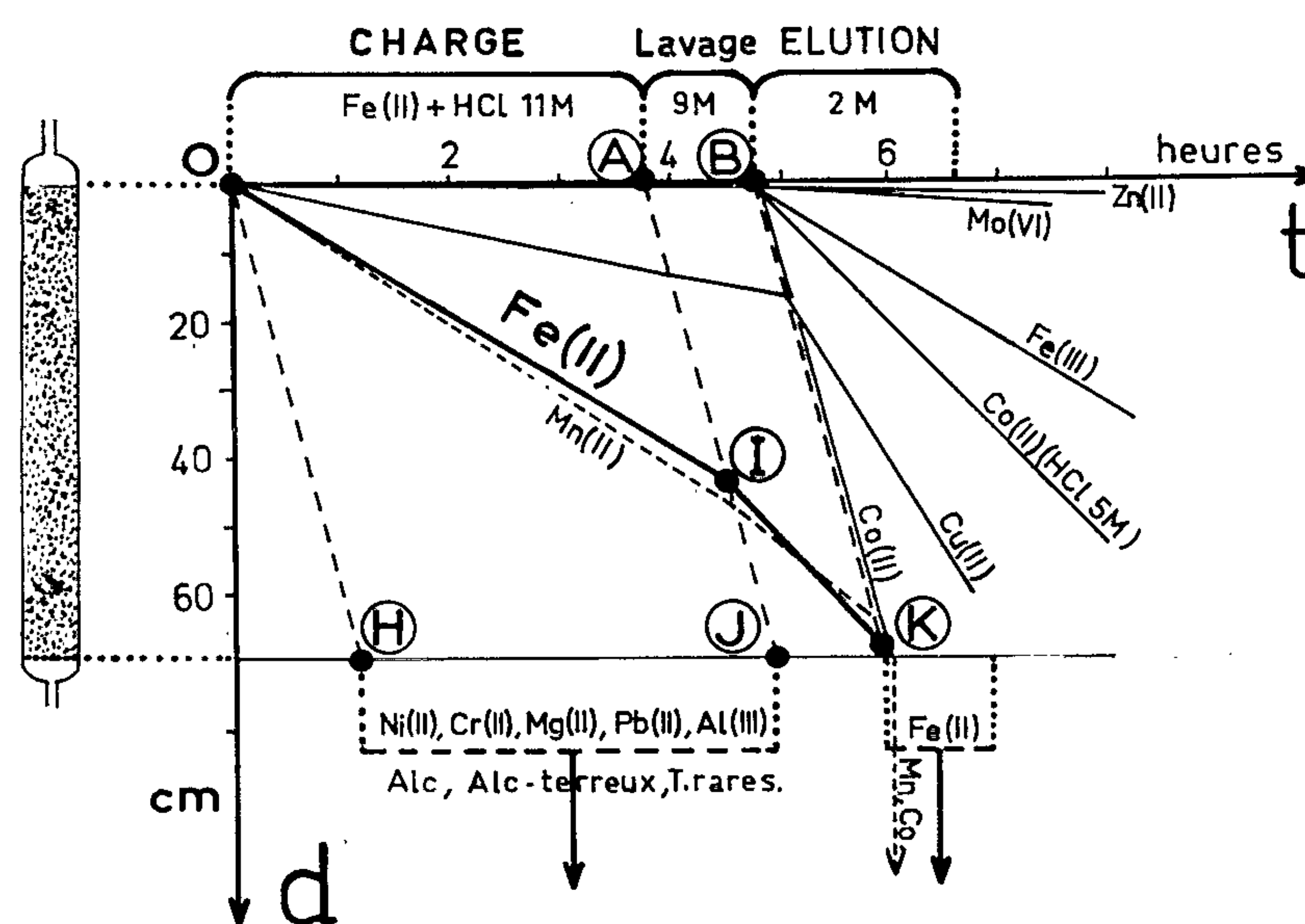


Fig. 1. — Chromatogramme représentant la progression des différents éléments dans la résine en fonction du temps.

La progression de Fe (II) (ligne OIK) a été déterminée expérimentalement. Elle correspond à un déplacement frontal et sa vitesse dépend de E, de la capacité de la résine et de la concentration en Fe (II) de la solution influente. Les lignes en pointillés OH, AJ et BK représentent la progression des fronts de solutions. Les éléments éliminés pendant la fixation de Fe (II) sortent de la colonne dans la partie de l'effluent entre H et J. Ceux qui se trouvent à droite du segment BK restent fixés dans la résine pendant l'élution de Fe (II).

L'éluat sorti de la colonne est une solution de chlorure ferreux très acide (milieu HCl, 4 à 5 M), qui ne convient pas à l'électrolyse. Nous avons donc séparé l'excès d'acide en soumettant l'éluat à une distillation sous vide partiel. A la fin de cette opération, nous obtenons des cristaux de chlorure ferreux que nous redissolvons par de l'eau de haute pureté pour obtenir une solution de $FeCl_2$. Cette solution, très peu acide, se prête

alors parfaitement à l'électrolyse. L'opération se fait à 80°C environ, dans une cellule dont les compartiments anodique et cathodique sont séparés par un vase poreux pour empêcher Fe^{+++} qui se forme de diffuser à la cathode. On procède d'abord à une électrolyse préliminaire, avec une densité de courant de 3 A/dm², une anode de platine et une cathode de fer électrolytique. Elle a pour but d'éliminer des impuretés métalliques ayant un potentiel de réduction plus bas que celui de Fe^{++}. On dépose environ 20 % de la quantité de fer contenu dans la solution. Ensuite, l'électrolyse finale s'effectue avec une densité de courant de 6 A/dm², une anode de platine également et une cathode de fer très pur (fer échangé) recuit dans un courant d'hydrogène pur à 900° pendant 48 h. Ce recuit permet d'une part, d'éliminer des traces de métalloïdes dans le fer et, d'autre part, d'obtenir un dépôt de fer régulier et adhérent. Durant l'électrolyse on maintient constant le niveau du bain. On arrête l'opération avant l'épuisement de la solution en Fe (II) pour ne pas déposer les impuretés ayant un potentiel de réduction plus élevé que celui de Fe^{++}. On dépose ainsi environ 60 % de la quantité de fer de la solution initiale.

Les dépôts électrolytiques de fer purifié par échange d'ions ont été soumis à l'analyse par radioactivation à la pile atomique. Les dosages se font par étude du spectre du rayonnement γ. Le tableau suivant indique

	Fer ex-carbonyle. Teneur en 10^{-6}.				Fer O. H. (10). Teneur en 10^{-6}.	
Élément.	Initial.	Dépôt électrolytique [(4), a].	Après fusion de zone (*) [(4), b].	Après échange d'ions.	Initial.	Après échange d'ions.
Ni	160	75	50-190	1,5	14	0,2
Mo	19	2	6,3-14,5	0,7	13	0,1
Co	0,22	0,1	0,24-0,8	0,2	5-10	0,4
Cu	7,7	1,5	0,7-3,4	0,1		0,05
Mn	5,3	1	0,1-0,3	0,05	35-50	0,20
C	100	40	25-66 (2)	25	80-140	26

(*) Le premier chiffre correspond à la tête du barreau et le deuxième à la queue.

les résultats d'analyse de deux échantillons de fer avant et après la purification par échange d'ions. Il montre que les teneurs en nickel, molybdène, cuivre ont nettement diminué dans les échantillons de fer échangé et sont particulièrement faibles comparées à celles des fers électrolytique et de zone fondue. Le taux moyen de purification est de 20 environ et peut être supérieur dans les meilleures conditions. Les teneurs en carbone des fers échangés sont du même ordre que celles du fer électrolytique simple : il n'y a donc pas introduction supplémentaire de carbone dans le fer par utilisation de la résine organique Dowex. Remarquons que le nickel

et le molybdène, impuretés majeures du fer ex-carbonyle de départ, qui n'avaient pas été bien éliminées par électrolyse, ni par fusion de zone, le sont par la technique d'échange d'ions.

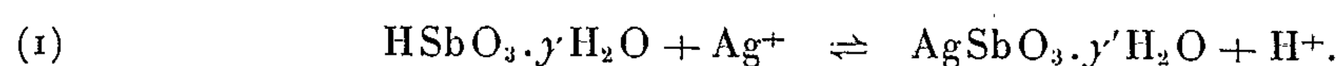
(*) Séance du 21 juin 1965.
(1) J. TALBOT, PH. ALBERT, M. CARON et G. CHAUDRON, *Rev. Mét.*, 50, n° 12, 1953, p. 824.
(2) J. TALBOT, PH. ALBERT et G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1577.
(3) PH. ALBERT, *Thèse*, Paris, 1956; *Ann. Chimie*, série A, n° 2 928, p. 48.
(4) J. GAITTET, *Thèse*, Paris, 1960; *Ann. Chimie*, série A, n° 884, p. 1268; *a*. p. 1266; *b*. p. 1267.
(5) G. BLANC, S. BESNARD et J. TALBOT, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1457.
(6) K. A. KRAUSS et G. E. MOORE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 9.
(7) K. A. KRAUSS et G. E. MOORE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 1460.
(8) G. E. MOORE et K. A. KRAUSS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 843.
(9) K. A. KRAUSS et G. NELSON, *Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy*, Genève, 7, 1956, p. 113.
(10) Fer pur provenant des Aciéries d'Imphy.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique, C.N.R.S., 15, rue G.-Urbain, Vitry, Seine.)

CHIMIE MINÉRALE. — *L'acide antimonique échangeur d'ions. Capacité et sélectivité vis-à-vis des cations alcalins et alcalino-terreux.* Note (*) de MM. **Jean Lefebvre** et **François Gaymard**, présentée par M. Georges Chaudron.

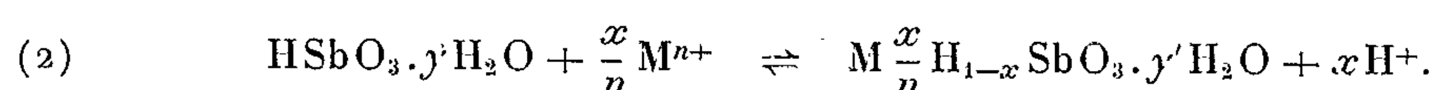
La capacité de l'acide antimonique échangeur d'ions dépend du cation métallique qui lui est opposé. Son affinité pour les cations alcalins diminue dans l'ordre $Na^+ > K^+, NH_4^+ > Rb^+ > Li^+ > Cs^+$ et pour les cations alcalino-terreux elle augmente dans l'ordre $Mg^{+2} < Ca^{+2} < Sr^{+2} < Ba^{+2}$. Des études d'équilibre entre l'acide antimonique et des solutions 0,1 N renfermant les ions H^+ et Na^+ ont montré que cet échange est caractérisé par une inversion de sélectivité.

Dans une Note précédente [1] il a été établi que l'acide antimonique appartient à la famille des oxydes hydratés échangeurs de cations. Si l'ion opposé est l'argent, l'échange atteint à la limite de saturation un rapport stœchiométrique simple



$$(1)\qquad HSbO_3.yH_2O + Ag^+ \rightleftharpoons AgSbO_3.y'H_2O + H^+.$$

Mais en présence des autres ions, il y a moins d'hydrogène échangeable : l'acide antimonique manifeste une capacité plus faible et dépendant de la nature du cation M^{n+}



$$(2)\qquad HSbO_3.yH_2O + \frac{x}{n}M^{n+} \rightleftharpoons M_{\frac{x}{n}}H_{1-x}SbO_3.y'H_2O + xH^+.$$

Capacité d'échange pour les cations alcalins et alcalino-terreux. — Les capacités données dans le tableau sont exprimées en milliéquivalents de cation par gramme d'échangeur [2]. Dans tous les cas, elles ont été déterminées en mettant l'acide antimonique en contact avec des fractions successives d'une solution 0,1 N de nitrate métallique jusqu'à ce que les dernières fractions ne produisent plus d'échange.

Échange de H^+ *par* M^{n+} *dans l'acide antimonique.*

1 g d'échangeur = 5 milliatome-g d'antimoine.

M^{n+}.	Capacité.	M^{n+}.	Capacité.	M^{n+}.	Capacité.
Li^+	1,2	Rb^+	1,7	Mg^{2+}	0,6
Na^+	3,2	Cs^+	1,1	Ca^{2+}	0,5
K^+	2,4	$N(CH_3)_4^+$	0	Sr^{2+}	0,5
NH_4^+	2			Ba^{2+}	2,5

A la fin du traitement précédent les dernières fractions de solution traversent le substrat antimonique sans nouvelle absorption de cation et cependant l'échangeur est encore partiellement sous forme H (sauf lorsque l'ion opposé est Ag^+) ; ces dernières fractions prennent à l'équilibre un pH de l'ordre de 4. On obtient une absorption supplémentaire en élevant le pH de la solution saline, mais cette absorption possède des caractéristiques

différentes des échanges en milieu acide : sa vitesse est beaucoup plus faible et il se produit simultanément une absorption d'anion (nettement moins importante cependant que l'absorption de cation).

La capacité maximale a été déterminée en mettant l'acide antimonique en contact avec un excès d'hydroxyde métallique, sans anion étranger, et mesurant la quantité d'ions OH^- restant en solution à l'équilibre. Bien que ces milieux aient un pH élevé (12 à 13) et que le contact ait duré plusieurs jours, l'acide antimonique continue à échanger sans hydrolyse appréciable en produits monomères ([3]). La quantité d'ions OH^- absorbés est exprimée ci-dessous en méquivalents par gramme d'échangeur :

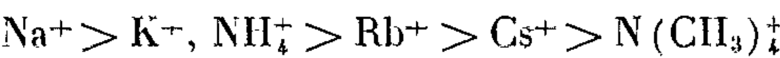
LiOH	5	$Ca(OH)_2$	1,4
NaOH	4,5	$Sr(OH)_2$	2,3
KOH	3,4	$Ba(OH)_2$	5,4

Dans certains cas on se rapproche de la capacité trouvée pour l'argent (5 méquiv/g), mais il existe encore des écarts appréciables par défaut (K^+, Ca^{2+}) et quelquefois même par léger excès (Ba^{2+}).

Sélectivité. — Les coefficients de distribution (K_D, nombre de milliéquivalents d'ion absorbé par gramme d'échangeur divisé par le nombre de méquivalents de cet ion par millilitre restant en solution à l'équilibre) ont été déterminés en mettant en contact (3 h d'agitation) 343 mg d'acide antimonique avec une quantité donnée de nitrate métallique (50 ml de solution 0,1 N) employée en une seule fois :

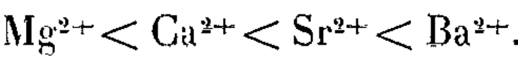
	K_D.		K_D.
Li^+	3,9	Mg^{2+}	2,1
Na^+	25,1	Ca^{2+}	4,1
K^+	16,2	Sr^{2+}	5,3
NH_4^+	15,8	Ba^{2+}	31
Rb^+	15	Ag^+	69
Cs^+	3,7		

Cet ordre des affinités met en évidence deux tendances inverses suivant que le métal est un alcalin ou un alcalino-terreux. Dans le premier cas, l'ordre des affinités varie en général comme le rayon de l'ion anhydre :



$$Na^+ > K^+, NH_4^+ > Rb^+ > Cs^+ > N(CH_3)_4^+$$

tandis que dans le second, il varie comme le rayon de l'ion hydraté :



$$Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}.$$

Le lithium fait exception parmi les alcalins et se comporte comme les plus légers des alcalino-terreux. Parmi les ions divalents, il y a une très forte discontinuité entre le strontium et le baryum, ce dernier se distinguant des autres alcalino-terreux par une affinité exceptionnelle pour l'acide antimonique.

Inversion de sélectivité. — Le coefficient de distribution relatif à un cation donné M^{n+} dépend de la concentration des cations antagonistes en solution : il augmente lorsque (M^{n+}) croît ou que (H^{+}) décroît, ce qui est conforme aux lois générales sur les déplacements d'équilibre, mais, même à force ionique constante, l'intensité du déplacement n'est pas celle prévue par une simple application de la loi d'action de masse à l'équilibre (2) :

$$K_{H}^{M} = \frac{(\overline{M}^{n+}).(H^{+})^{n}}{(M^{n+}).(\overline{H}^{+})^{n}},$$

relation où K_{H}^{M} est le quotient de sélectivité et où les quantités barrées représentent les concentrations dans la phase solide et les autres les concentrations en solution.

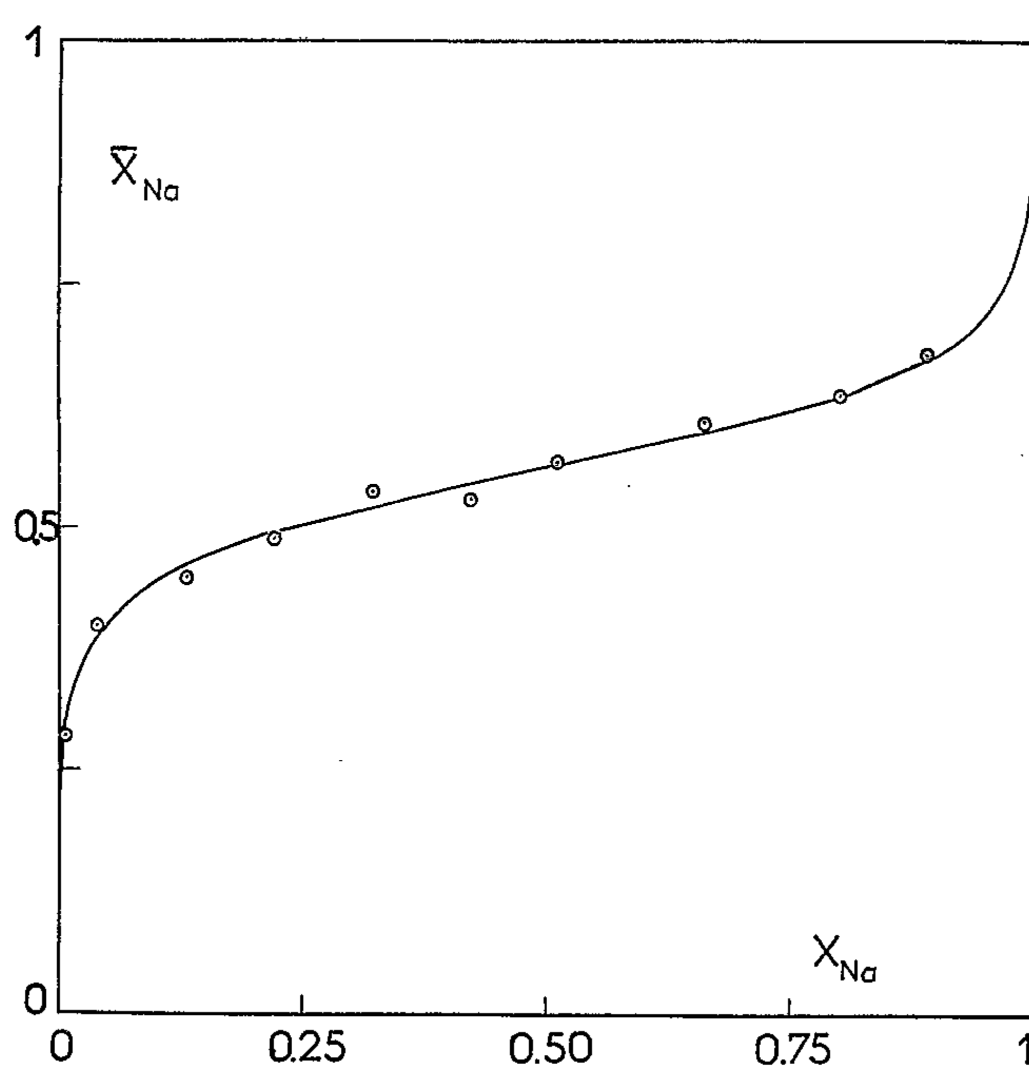


Fig. 1.

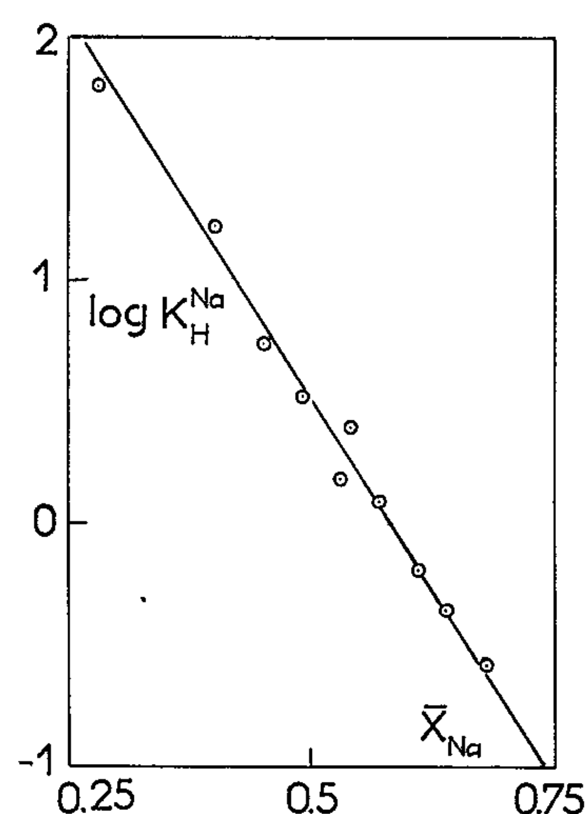


Fig. 2.

Fig 1. — Isotherme 20° pour l'échange de H^{+} par Na^{+} dans l'acide antimonique.

Fig. 2. — Quotient de sélectivité en fonction de la fraction d'échange.

Par exemple, l'isotherme à 20°C pour l'échange de H^{+} par Na^{+} a été déterminée à une force ionique totale de 0,1 M [0,242 g d'acide antimonique agité pendant 3 h avec 50 ml de solution renfermant v ml de $NaNO_3$, 0,1 M et (50—v) ml de HNO_3, 0,1 M]. Les résultats sont donnés dans la figure 1, où X_{Na} et X_{H} sont les fractions molaires en solution et $\overline{X}_{Na}$ et $\overline{X}_{H}$ celles dans la phase solide.

L'échange est caractérisé par une sélectivité très élevée pour le cation alcalin aux faibles concentrations en ce dernier, qui se transforme en une sélectivité élevée pour l'ion hydrogène au fur et à mesure que la fraction

de métal alcalin augmente dans l'échangeur. D'après la figure 2, on voit que la variation du quotient de sélectivité en fonction de la fraction d'échange obéit à une relation simple :

$$\log_{10} K_{H}^{Na} = 3,69 - 6,34\,\overline{X}_{Na}. \qquad (3)$$

Un comportement de ce type a été observé chez d'autres échangeurs minéraux, en particulier les zéolites ([4]) et le phosphate de zirconium ([5]), et d'après Barrer ([4]), il peut résulter de l'interaction qui existe entre deux sites voisins de l'échangeur lorsqu'ils sont occupés par deux ions de même nature. Si w est l'énergie caractéristique de cette interaction la théorie de Barrer conduit à l'expression suivante :

$$\log_{10} K_{H}^{Na} = \log K_a + \frac{w}{2,3\,kT}(1 - 2\,\overline{X}_{Na}). \qquad (4)$$

où K_a est la constante d'équilibre thermodynamique, reliée au quotient de sélectivité et aux coefficients d'activité f par

$$K_a = \frac{\overline{X}_{Na}.X_H}{\overline{X}_H.X_{Na}}.\frac{\overline{f}_{Na}.f_H}{\overline{f}_H.f_{Na}} = K_{H}^{Na}\frac{\overline{f}_{Na}.f_H}{\overline{f}_H.f_{Na}}.$$

En identifiant (3) et (4) on obtient pour l'échange de H^+ par Na^+ dans l'acide antimonique :

$$w = 4,3 \text{ kcal/ion-g} \qquad \text{et} \qquad K_a = 3,3.$$

Mme M. Carpentier, Chimiste-adjoint au C. N. R. S., a collaboré à cette étude.

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) J. LEFEBVRE, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5575.

(2) Toutes les expériences rapportées dans cette Note sont effectuées à 20°, avec un acide antimonique préparé suivant (1) et dont la composition est $Sb_2O_5.4\,H_2O$ ($HSbO_3.1,5\,H_2O$).

(3) Tous les hexahydroxoantimoniates, même ceux qui sont insolubles : $NaSb(OH)_6$, etc., peuvent être dosés iodométriquement alors que l'acide antimonique et ses produits d'échange ne le sont pas.

(4) R. M. BARRER et J. D. FALCONER, *Proc. Roy. Soc.* (London), A, 236, 1956, p. 227.

(5) C. B. AMPHLETT, P. EATON, L. A. MC DONALD et A. J. MILLER, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 1964, p. 297; J. P. HARKIN, G. H. NANCOLLAS et R. PATTERSON, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 1964, p. 305.

(Laboratoire de Chimie M. P. C.,
Faculté des Sciences de Marseille, Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude comparative des carbonates du type aragonite à l'aide de la spectrographie infrarouge.* Note (*) de MM. **Jacques E. Guerchais** et **Maurice J. Leroy**, présentée par M. Georges Champetier.

La perturbation de l'ion CO_3^{2-} par les cations bivalents Ca^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}, Ba^{2+} dans les cristaux orthorhombiques a été étudiée non seulement dans les domaines des fréquences fondamentales mais aussi dans le domaine des transitions vibrationnelles de 1700 à 3 000 cm^{-1}.

En tenant compte des conditions exposées dans une Note antérieure ([1]), nous nous sommes proposés de comparer le comportement de l'ion plan CO_3^{--} dans les carbonates orthorhombiques de calcium, de strontium, de baryum et de plomb. Deux raisons principales nous ont poussé à ce choix.

1° Les cations ont une double charge et se situent dans deux colonnes différentes du tableau de la classification périodique.

2° Parmi les carbonates du type calcite et du type aragonite, seuls ces derniers, pour des raisons de symétrie, nous permettent de suivre les valeurs de la fréquence infrarouge de valence symétrique correspondant à la variation de longueur C—O dans le domaine infrarouge.

Dans ce travail nous avons étudié, à l'aide de spectres d'absorption, l'action du cristal dans la région des fréquences fondamentales, dans le domaine des transitions harmoniques et dans celui de leurs combinaisons, de 1700 à 3 000 cm^{-1}.

Les carbonates employés sont, soit des produits commerciaux très purs pour lesquels nous avons vérifié le système cristallin, soit des cristaux naturels incolores et transparents : aragonite (Salzbourg, Autriche), strontianite (Hartz, Allemagne), cérusite (Ems, Allemagne), withérite (origine inconnue), calcite (Islande). L'influence des impuretés dans les cristaux naturels est pratiquement nulle : par exemple, on n'observe pas de déplacement de la bande vers 1070 cm^{-1}. Les caractéristiques de l'appareil utilisé ont été données précédemment ([1]). Les spectres ont été étudiés par suspension de l'échantillon dans le nujol et l'hexachlorobutadiène.

Le groupe spatial de ces carbonates est D_{2h}^{16} (P *bnm*). Le nombre de molécules par maille est de 4. Le groupe de site est C_s. En tenant compte du couplage dans la maille, il y a 24 vibrations internes correspondant à quatre ensembles ν_1, ν_2, ν_3, ν_4. Chacun de ces ensembles donne des vibrations du type A_g, B_{3g}, B_{1u}, B_{2u}; les deux derniers ensembles donnent aussi des vibrations du type B_{1g}, B_{2g}, A_u, B_{3u}.

La présence de ν_1 en infrarouge est due au couplage antisymétrique des ions; cette perturbation est donc faible. Lors de l'étude de la cérusite et de l'aragonite L. Couture ([2]) et R. E. Nyswander ([3]) ne l'ont pas mise en évidence. R. Duval, Cl. Duval et J. Lecomte ([4]) l'ont signalée pour la cérusite mais non pas pour les autres carbonates du type aragonite.

F. A. Miller [5], R. S. Nylhom [6] J. M. Hunt [7] et leurs collaborateurs n'en donnent pas les valeurs, tellement la bande est faible. Cependant B. Bhagavantam et R. Venkatarayudu [8] l'ont signalée pour l'aragonite. Théoriquement, en infrarouge on attend deux bandes pour l'ensemble ν_1, les vibrations correspondantes sont du type B_{1u} et B_{2u}. Pratiquement, on n'en observe qu'une, soit que les deux phénomènes sont superposés ou que l'un d'eux est trop faible. Nous obtenons les valeurs suivantes : 1084 cm⁻¹ ($CaCO_3$), 1073 cm⁻¹ ($SrCO_3$), 1052 cm⁻¹ ($PbCO_3$), 1061 cm⁻¹ ($BaCO_3$). Si nous essayons de relier les valeurs obtenues aux rayons ioniques [9] des cations, on observe une anomalie pour $PbCO_3$.

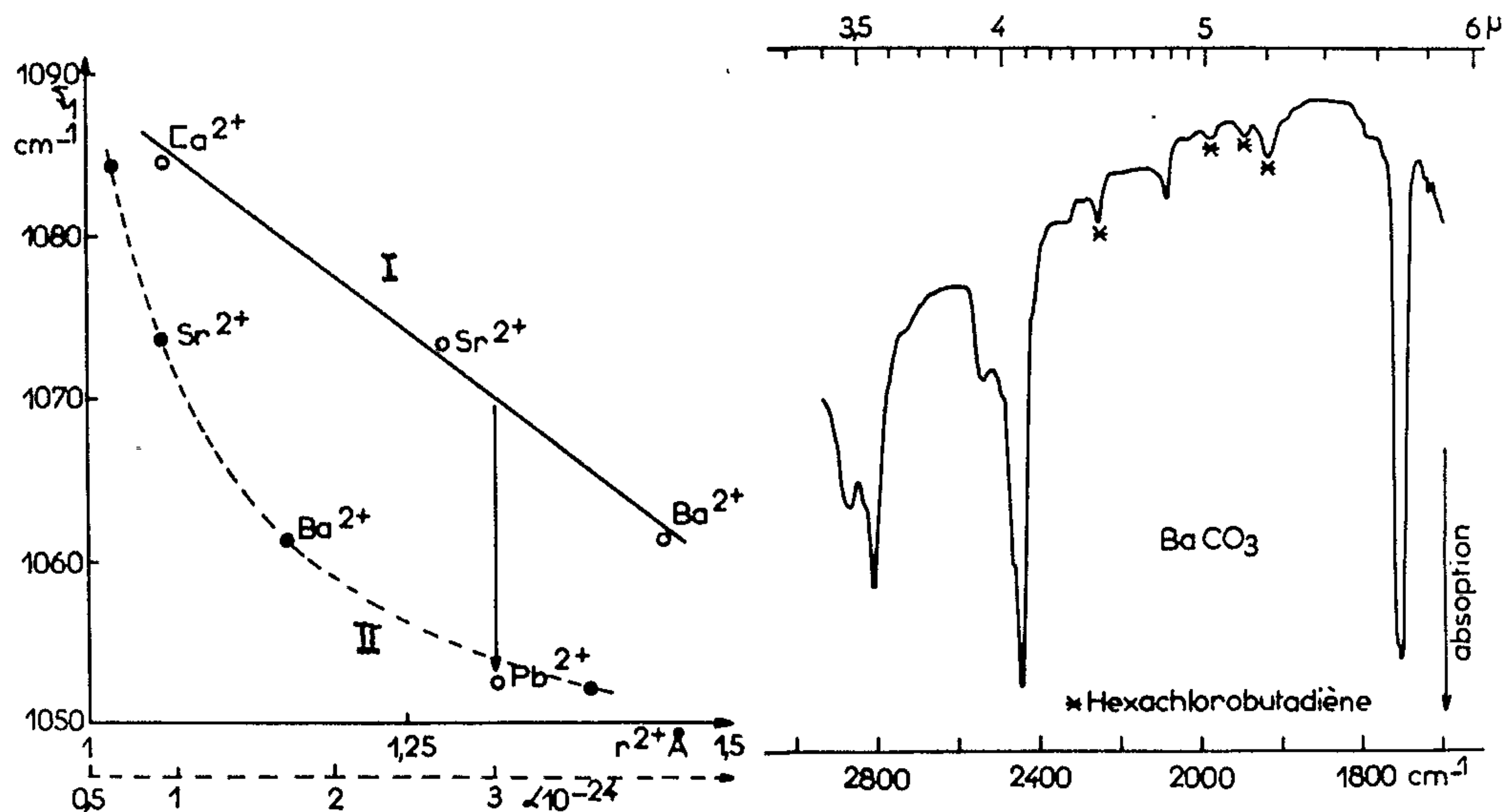


Fig. 1. Fig. 2.

Si nous réunissons les points correspondant aux ions du même groupe de la classification périodique (courbe I), la particularité de l'ion Pb^{2+} est mise en valeur. Nous attribuons cette anomalie à des liaisons partiellement covalentes entre le plomb et le groupement CO_3^{2-}; on peut justifier ce fait par le phénomène de polarisation. L. Couture [2] l'avait déjà remarqué lors de l'étude de la vibration du type A_g obtenue « en Raman » dans le cas de la cérusite et de l'aragonite. Si nous construisons la courbe des valeurs des fréquences (type B_{1u} ou B_{2u}) en fonction de la polarisabilité des ions (calculée par Böttcher) [10] on obtient la courbe II assez régulière de la figure 1. Il aurait été intéressant de placer le carbonate stanneux sur la courbe mais il ne semble pas qu'il ait été isolé.

Dans un milieu isotrope et dans la calcite il n'y a qu'une transition active pour l'ensemble ν_3 (ou ν_4) alors que dans les carbonates du type aragonite, il y en a trois dont deux d'intensité importante. Ces résultats sont résumés dans le tableau I dans lequel nous avons indiqué l'activité de ν_3 (ou ν_4) dans l'infrarouge en tenant compte du groupe de site de

l'ion et du couplage dans la maille. Nous avons pensé que l'écart entre les deux (ou les trois) bandes donnerait une idée de la perturbation cristalline puisqu'il correspond à la cessation de la dégénérescence de la vibration. Ceci était d'autant plus intéressant que le carbonate de calcium cristallise dans deux systèmes dont l'un, rhomboédrique $(D_{3d}^6, R\,\overline{3}\,c)$, ne donne pas de cessation de dégénérescence. Malheureusement, nos résultats sont faussés avec les ensembles ν_3 et ν_4 par l'effet Christiansen.

TABLEAU I

D_{3h} dans un milieu isotrope.	D_{3h} dans D_{3d}^6.	C_s dans D_{2h}^{16}.
$E' \rightarrow E'$	$E' \rightarrow E_u$	$A' \nearrow B_{1u}$ (f) $A' \searrow B_{2u}$ (F) $A'' \rightarrow B_{3u}$ (F)

(f) faible; (F) fort.

Les transitions entre le niveau initial de plus basse énergie et les niveaux harmoniques et de combinaisons de 1700 et 3 000 cm^{-1} sont données dans le tableau II avec leurs attributions possibles. Nous y avons ajouté les valeurs de la calcite obtenues dans les mêmes conditions. On observe un plus grand nombre de bandes avec les carbonates orthorhombiques avec épaulements indiqués (ép.) ce qui est en accord avec la dissymétrie pyramidale due au couplage des ions dans la maille.

TABLEAU II.

	$CaCO_3$ calcite.	$CaCO_3$ aragonite.	$SrCO_3$	$BaCO_3$	$PbCO_3$
$\nu_1 + \nu_4$	1 801	1 792	1 772	1 754	1 730
	–	–	1 778	1 757 (ép.)	1 741 (ép.)
$\nu_3 + \nu_4$	2 154	2 161	2 133	2 120 (ép.)	–
	–	–	–	2 095	–
$\nu_1 + \nu_3$ et $2\nu_4 + \nu_1$			2 489	2 430	–
	2 514	2 508 (ép.)	2 507 (ép.)	2 454	2 411 ?
	2 560	2 524	2 519 (ép.)	2 476 (ép.)	–
		2 550	2 552 (ép.)	2 504 (ép.)	–
	2 580	2 632	–	–	–
$2\nu_3$ et $2\nu_1 + \nu_4$		2 856	2 882	2 848 (ép.)	2 855 ?
	2 879	2 904 (ép.)	–	2 825	–
		2 925	–	–	–
	2 931	2 956 (ép.)	2 939	2 889	–
	2 985	2 989 (ép.)	2 983 (ép.)	–	–

La figure 2 représente la courbe obtenue dans le cas du carbonate de baryum et en première approximation l'intensité relative des bandes pour tous les carbonates étudiés. Avec $PbCO_3$, il n'a pas été possible d'observer les harmoniques à cause de la trop forte absorption. D'une façon générale, on constate que les maximums se déplacent vers la région des basses fréquences du calcium au plomb comme dans le cas de ν_1.

En résumé, les spectres de poudre des carbonates du type aragonite manifestent bien la perte de symétrie de l'axe ternaire et l'influence des cations Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}. La dissymétrie pyramidale due au couplage est beaucoup moins nette.

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) J. E. GUERCHAIS, A. HAUMESSER et R. ROHMER, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5571.
(2) L. COUTURE, *Ann. Phys.* 2, 1947, p. 5.
(3) R. E. NYSWANDER, *Phys. Rew.*, 28, 1909, p. 291.
(4) R. DUVAL, CL. DUVAL et J. LECOMTE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 10, 1943, p. 517.
(5) F. A. MILLER et C. H. WILKINS, *Anal. Chem.*, 24, 1952, p. 1253.
(6) B. M. GATEHOUSE, S. E. LIVINGSTONE et R. S. NYHOLM, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 3137.
(7) J. M. HUNT, M. P. WISHERD et L. C. BONHAM, *Anal. Chem.*, 22, 1950, p. 1478.
(8) B. BHAGAVANTAM et T. VENKATARAYUDU, *Proc. Indian Acad. Sc.*, 9 A, 1939, p. 224.
(9) GOLDSCHMIDT, *Trans. Farad. Soc.*, 25, 1929, p. 253.
(10) BÖTTCHER d'après KATELAAR, *Chemical Constitution*, Elesevier Publishing Co., 1953.

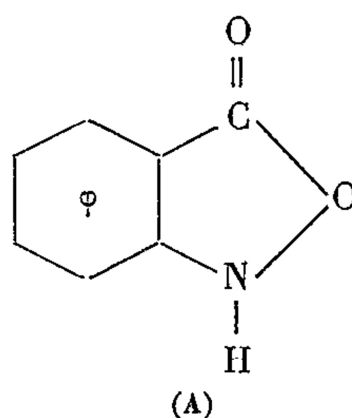
(*Institut de Chimie, Laboratoire de Chimie minérale, 2, rue Gœthe, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction électrochimique, à potentiel contrôlé, de quelques nitrobenzènes ortho-substitués par un groupement acide ou amide.* Note (*) de MM. **Michel Le Guyader** et **Michel Jubault**, présentée par M. Marcel Delépine.

La réduction électrochimique à potentiel contrôlé, en milieu acide sulfurique et sur cathode de mercure, des nitrobenzènes substitués en ortho par un groupement $-CO_2H$, $-CO_2Et$ ou $-CONH_2$ [(1), (2)] peut conduire, en dehors des deux stades à quatre et six électrons, à l'isoxazolone résultant de l'élimination d'une molécule d'eau, d'alcool ou d'ammoniac entre le substituant et l'hydroxylamine transitoirement formée.

Nous avons cherché à généraliser ces premiers résultats, en définissant les conditions expérimentales les plus favorables à la formation des isoxazolones, et en déterminant l'influence d'un deuxième substituant sur l'obtention de ce cycle.

La formation de la benzisoxazolone (A) intervient à chaud (60°C) et est favorisée par une concentration en acide sulfurique $\geqq 2$ N; cependant, l'orthonitrobenzamide se cyclise dès la température ordinaire, dans H_2SO_4 N (2). Le cycle ainsi formé n'est que très difficilement réductible sur cathode de mercure et il est nécessaire, pour obtenir l'amine, d'éviter le passage par l'isoxazolone, soit en opérant en milieu sulfurique dilué, soit en effectuant la réduction à potentiel très négatif.



(A)

Nous avons résumé, dans le tableau suivant, un certain nombre de résultats obtenus à partir d'acides benzoïques ortho-nitrés et d'orthonitrobenzamides substitués par un deuxième groupement accepteur ou donneur.

(Les composés marqués d'un astérique, étaient, à notre connaissance, inconnus jusqu'à ce jour.)

— Dans l'acide sulfurique N, à 20° et —220 mV comme à 70° et —800 mV la réduction coulométrique de l'acide nitro-3 phtalique (I) est toujours à quatre électrons. L'extrême facilité de formation du cycle et son irréductibilité sur cathode de mercure ne nous ont pas permis d'obtenir l'acide amino-3 phtalique.

TABLEAU.

(Le groupement $-NO_2$ est en position -1).

N°	Substituants.	Conditions de réduction: en	t (°C).	H_2SO_4.	E (E. C. S.) (mV).	Composés de caractérisation.	F (°C).	Références.
I........	di-CO_2H-2.3	Isoxazolone	20	N + éth. (2/1)	−500	Libre	225	(3)
II.......	di-CO_2H-2.4	$-NHOH$	< 15	N + éth. (3/1)	−200	Libre	298	(*) ($C_8H_7NO_5$)
		$-NH_2$	20	N + éth. (3/1)	−900	»	>300	(4)
		Isoxazolone	60	2N + éth. (1/1)	− 50	»	260 (*d*)	(*) ($C_8H_5NO_4$)
III......	di-CO_2H-2.5	$-NHOH$	15	N/2 + éth. (1/1)	−300	Libre	>300 (*d*)	(*) ($C_8H_7NO_5$)
		$-NH_2$	25	N + éth. (2/1)	−950	»	>300	(5)
		Isoxazolone	100	50 % en poids	0	»	>300 (*d*)	(6)
						N-acétylée	242	(*) ($C_{10}H_7NO_5$)
IV.......	CO_2H-2, CH_3-4	$-NHOH$	20	N + éth. (2/1)	−350	Libre	190 (*d*)	(*) ($C_8H_9NO_3$)
		$-NH_2$	20	N	−650	Libre	178	(7)
						Acétylée	188	(8)
V........	$CONH_2$-2, CH_3-4	$-NH_2$	25	N + éth. (2/1)	−900	Libre	172	(7)
		Isoxazolone	25	N + éth. (2/1)	−300	»	160	(*) ($C_8H_7NO_2$)
VI.......	di-CH_3-2.3, CO_2H-6	$-NHOH$	60	2N + éth. (1/1)	−250	Libre	140 (*d*)	(*) ($C_9H_{11}NO_3$)
		$-NH_2$	15	N + éth. (1/1)	−800	»	184	(9)
VII......	di-CH_3-3.4, CO_2H-6	$-NHOH$	20	N + éth. (1/1)	−250	Libre	187	(*) ($C_9H_{11}NO_3$)
		$-NH_2$	10	N + éth. (1/1)	−930	»	219	(9)
VIII.....	CO_2H-2, $NHCOCH_3$-4	$-NH_2$	15	N + éth. (1/1)	−900	Benzoylée	295	(*) ($C_{16}H_{14}N_2O_4$)
IX.......	CO_2H-2, OH-4	$-NH_2$	23	N + éth. (1/1)	−300	Libre	248	(1)
X........	$CONH_2$-2, OH-4 (**)	$-NH_2$	23	N + éth. (1/1)	−900	O, N-dibenzoylée	170	(*) ($C_{21}H_{16}N_2O_4$)

(*) F 213° ($C_7H_6N_2O_4$).

(**) F 213° ($C_7H_6N_2O_4$).

— Si un deuxième substituant $—CO_2H$ se trouve en position -4 ou -5 par rapport au $—NO_2$ [(II) et (III)] la cyclisation s'effectue seulement à chaud comme pour l'acide *o*-nitrobenzoïque ([1]).

— Par contre, les acides (IV), (VI) et (VII) ne conduisent jamais à un produit cyclisé pur, quelles que soient les conditions opératoires, bien que l'amide (V) se cyclise encore à froid, ce qui confirme que les amides sont très aisément cyclisables. Pour obtenir l'amino-2 méthyl-5 benzamide, il est nécessaire d'effectuer directement la réduction à potentiel très négatif, la vitesse de réduction l'emportant alors sur la vitesse de cyclisation.

— Enfin, les composés (VIII), (IX) et (X), comme la plupart des nitrobenzènes para-azotés ou para-oxygénés ([10]), se réduisent directement en amine, quel que soit le potentiel choisi.

En résumé, lorsqu'un groupement carbonylé, acide, ester ou amide se trouve en ortho du groupe $—NO_2$:

— à potentiel fortement négatif et à froid, la réduction l'emporte, en général, sur la cyclisation en isoxazolone;

— la cyclisation du stade à quatre électrons est plus facile avec le groupement amide qu'avec les groupements acide ou ester;

— la cyclisation est défavorisée par la présence d'un autre substituant donneur.

(*) Séance du 21 juin 1965.

([1]) LE GUYADER et PELTIER, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2544.
([2]) LE GUYADER, TALLEC et LEGOFF, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6175.
([3]) GLEN et PFANNSTEIL, *J. Prakt. Ch.*, 146, 1936, p. 129.
([4]) ULLMANN et UZBACHIAN, *Ber.*, 36, 1903, p. 1798.
([5]) BURKHARDT, *Ber.*, 10, 1877, p. 145.
([6]) WOOLEY, U. S. Patent, août 1958, n° 2 846 307.
([7]) FINDEKLEE, *Ber.*, 58, 1925, p. 3555.
([8]) MILLER et OHLER, *Ber.*, 24, 1891, p. 1910.
([9]) KERFANTO et RAPHALEN, Communication personnelle, travaux non publiés.
([10]) LE GUYADER et LEROYER, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3030.

(*Laboratoire de Chimie analytique,*
Faculté des Sciences, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Les chloro-1 méthyl-9 et chloro-1 méthyl-10 anthracènes : synthèse, étude spectrale et photopolymérisation comparée.* Note (*) de MM. **Henri Bouas-Laurent** et **René Lapouyade**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs mettent en évidence par spectroscopie l'interaction des substituants en péri dans l'isomère en -1.9, qui doit avoir pour résultat de déformer la structure moléculaire. Ce facteur stérique contribue certainement à ralentir la vitesse de photopolymérisation comparativement à celle de l'isomère en -1.10.

Dans une Note précédente ([1]) l'un d'entre nous a montré que le spectre d'absorption ultraviolette du diméthyl-1.9 anthracène est déplacé vers les grandes longueurs d'onde par rapport à celui de son isomère en -1.10. Ceci est dû à l'interaction des deux groupes CH_3 en péri et a pu être attribué à une légère déformation de la molécule.

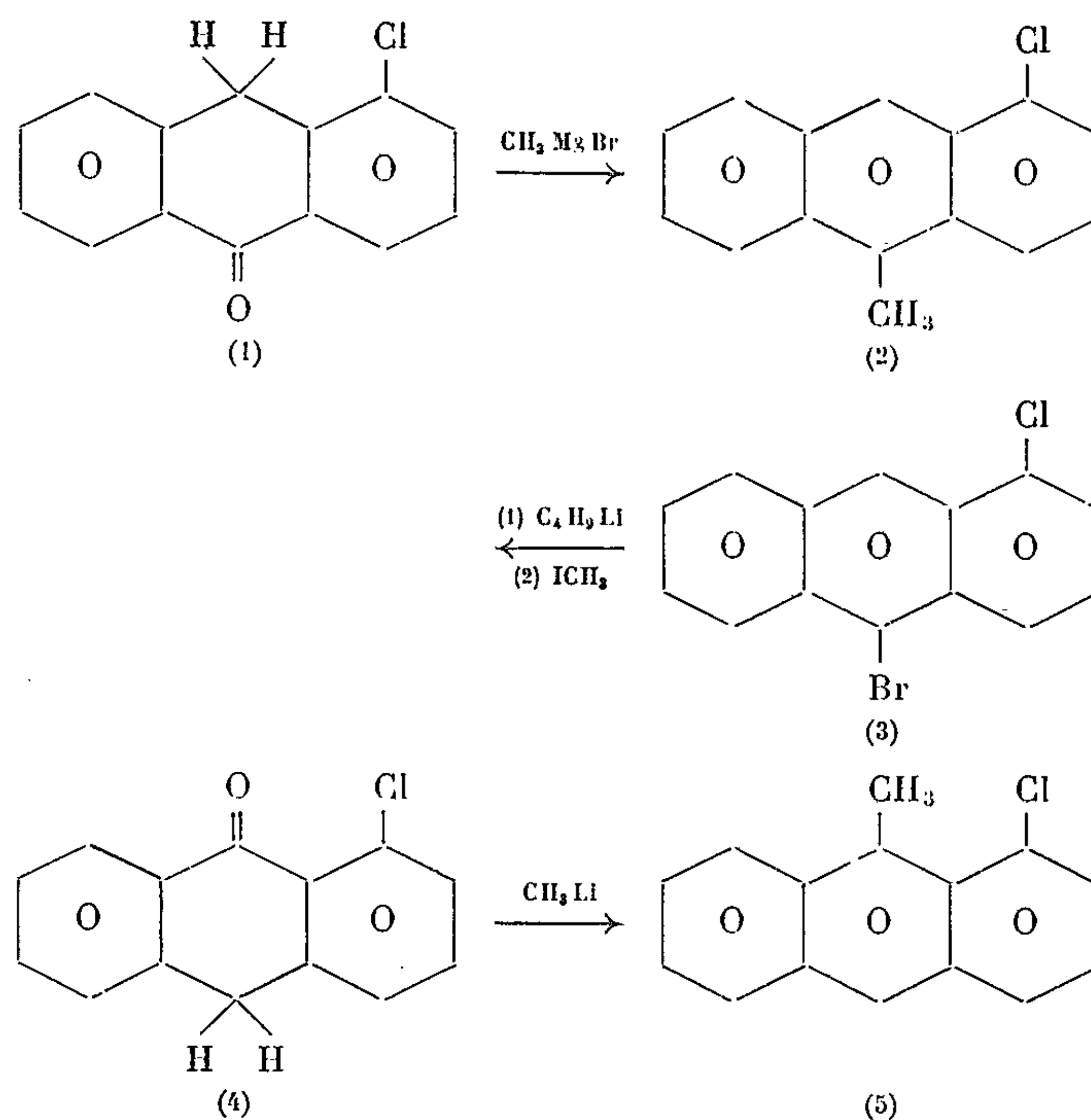
Par ailleurs, le dérivé en -1.10 se polymérise plus vite (dans l'éther à l'ébullition) que l'isomère en -1.9. Moyennant certaines hypothèses, on peut penser que l'effet stérique devrait être le facteur prépondérant dans la différence de vitesse observée ([2a]).

Étant donné la complexité du problème de la photopolymérisation comparée ([2]), il nous a paru intéressant d'étendre cette étude à d'autres exemples de couples d'isomères disubstitués en 1 et méso.

1° A cette fin, nous avons préparé les chloro-1 méthyl-9 (5) et chloro-1 méthyl-10 (2) anthracènes à partir des chloroanthrones correspondantes (4 et 1), par condensation d'organométalliques sur ces deux composés suivant le procédé de Krollpfeiffer et Branscheid ([3]). Les chloroanthrones ont été obtenues selon la méthode de Barnett et Matthews ([4]).

C'est ainsi que l'action de CH_3MgBr (0,075 mole) sur le composé (1) (0,025 mole) a conduit, après chromatographie sur alumine (solvant : pentane-tétrachlorure de carbone; éluant : pentane) et cristallisation dans le méthanol, à 1,2 g de cristaux jaune clair de chloro-1 méthyl-10 anthracène, F 76° (Rdt 20 %). Ce composé avait déjà été synthétisé ([2b]) par action de C_4H_9Li puis de ICH_3 sur le chloro-1 bromo-10 anthracène (3) dont la structure a pu être établie avec certitude ([5]).

La condensation de CH_3Li (0,075 mole) sur le composé (4) (0,025 mole) selon la même technique ([3]) permet d'isoler 3,6 g d'un composé jaune clair, F 87° (Rdt 60 %). Analyse : $C_{15}H_{11}Cl$, calculé %, C 79,47; H 4,86; Cl 15,67; trouvé %, C 79,50; H 4,91; Cl 15,52. L'oxydation chromique donne naissance à la chloro-1 anthraquinone (Rdt 77 %), ce qui montre que le groupe CH_3 est situé en méso. Le point de fusion du mélange de ce produit avec le composé (2) est abaissé d'environ 30°. Les spectres infrarouges de ces deux composés sont nettement différents. La substance qui fond à 87° est donc le chloro-1 méthyl-9 anthracène (5).



2° Les spectres d'absorption ultraviolette des deux isomères sont représentés sur la figure. On a également porté sur le tableau I les valeurs des longueurs d'onde des bandes B et H et le décalage $\Delta\lambda$.

On constate un déplacement bathochrome ainsi qu'une légère diminution de structure vibrationnelle du spectre du dérivé en -1.9 par rapport à celui du dérivé en -1.10.

L'interférence entre le groupe méthyle et l'atome de chlore en péri, calculée à partir des rayons de Van der Waals ([6]), est de 1,40 Å. Cette valeur, très approximative et sans doute surestimée, rend néanmoins compte de l'existence d'une gêne stérique.

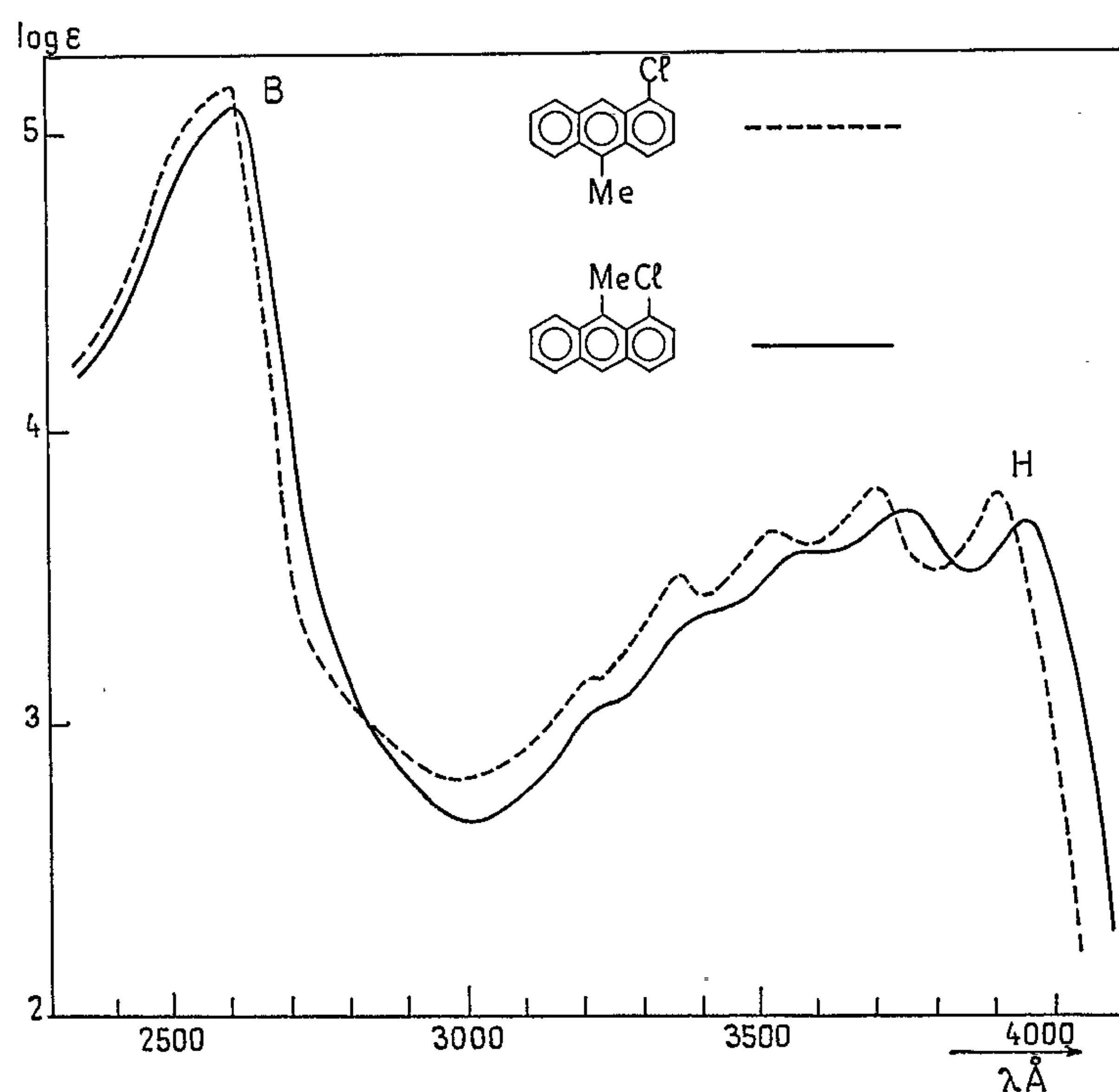
TABLEAU I.

Composé.	λ (B) (Å).	$\Delta\lambda$ (B) (Å).	λ (H) (Å).	$\Delta\lambda$ (H) (Å).
Chloro-1 méthyl- 9 anthracène.....	2 595	15	3 950	50
Chloro-1 méthyl-10 anthracène.....	2 580	0	3 900	0

Solvant : alcool. Température : $\simeq$ 25°.

Comme l'hypothèse en a été formulée pour le diméthyl-1.9 anthracène ([1]), on peut admettre, ainsi qu'on l'a déjà observé sur d'autres molécules ([7]), que ce glissement du spectre vers les grandes longueurs d'onde traduit une déformation de la molécule de chloro-1 méthyl-9 anthracène. Il semble licite, en effet, d'attribuer cette diminution relative d'énergie de transition à une augmentation relative de l'énergie de la molécule à l'état fondamental, alors que les états excités seraient peu affectés par l'interaction des groupements en péri.

3° Les spectres d'absorption infrarouge des deux composés (2) et (5) en solution dans le tétrachlorure de carbone ont été étudiés par Mlle Forel dans la région des vibrations de valence du méthyle ([8]). Celui du chloro-1 méthyl-9 anthracène présente trois absorptions attribuables aux $\nu(CH_3)$, qui ne sont pas modifiées par des variations importantes de température (— 55 à + 150°); ceci correspond à un blocage du CH_3. En revanche, le spectre de l'isomère en -1.10 a le même aspect que celui du méthyl-9



anthracène; le massif des $\nu(CH_3)$ n'est pas assez bien résolu pour qu'on puisse apprécier l'effet de température. Ces résultats sont en accord avec les hypothèses précédentes sur les structures des composés étudiés.

4° Les deux isomères ont été irradiés en solution dans l'éther à l'ébullition dans des conditions rigoureusement identiques avec une lampe à vapeur de mercure (HPK 125) à large spectre. Le tableau II indique les rendements chimiques en photodimères en fonction de la durée d'irradiation.

En étudiant la photopolymérisation comparée de dérivés substitués de l'anthracène, l'un d'entre nous a montré qu'elle dépendait de nombreux facteurs ([2c]) : solubilité, effet de solvant, absorption, stabilité du monomère et du dimère, facteurs électronique et stérique. Nous manquons actuellement de données pour apprécier leur contribution respective dans le cas présent, mais l'aspect stérique du problème mérite d'être mis en lumière.

TABLEAU II.

Monomère irradié.	Rdt chimique en dimère (%). Éther (Éb. — conc. : 5.10^{-2} mole.l^{-1}). 1 h.	2 h.
Chloro-1 méthyl-9 anthracène	55	70
Chloro-1 méthyl-10 anthracène	75	90

En effet, il semble que la distorsion des liaisons C—Cl et C—CH_3 du composé (5) doive augmenter l'encombrement stérique et par suite diminuer nettement la vitesse de dimérisation par les sommets méso, par rapport à celle de l'isomère en -1.10 exempt de contrainte. L'influence primordiale de l'effet stérique dans la photopolymérisation en série anthracénique a déjà été soulignée par R. Lalande et R. Calas (9) ainsi que par les travaux de J. B. Birks et J. B. Aladekomo sur les excimères (10).

Nous n'avons envisagé qu'un aspect — qui nous paraît très important — de ce problème complexe, mais nous insistons sur le parallélisme des résultats observés dans le cas des diméthyl et méthylchloroanthracènes disubstitués en -1.9 et -1.10.

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) H. BOUAS-LAURENT, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3688.

(2) H. BOUAS-LAURENT, *Thèse*, Bordeaux, 1964 : *a*., p. 108; *b*., p. 67; *c*., p. 54.

(3) F. KROLLPFEIFFER et F. BRANSCHEID, *Berichte*, 56, 1923, p. 1617.

(4) E. DE BARRY BARNETT et M. A. MATTHEWS, *J. Chem. Soc.*, 1923, p. 2549.

(5) H. BOUAS-LAURENT, R. CALAS, R. LALANDE, D. LUREAU et P. MAURET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1720.

(6) L. PAULING, *The nature of the chemical bond*, 2e éd., Cornell University Press, New-York, 1945, p. 164 et 187-192.

(7) H. H. JAFFE et MILTON ORCHIN, *Theory and Applications of Ultraviolet spectroscopy*, 2e éd., John Wiley, New-York, 1964, p. 448.

(8) Mlle M.-T. FOREL, Résultats non publiés.

(9) R. LALANDE et R. CALAS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 144.

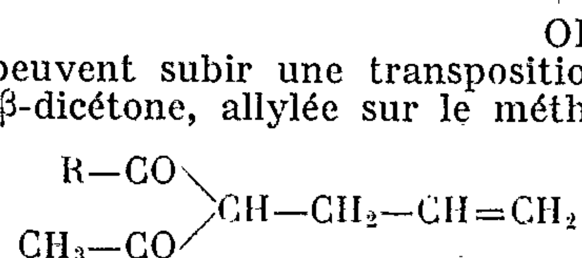
(10) J. B. BIRKS et J. B. ALADEKOMO, *Photochem Photobiol.*, 2, 1963, p. 415; J. B. ALADEKOMO et J. B. BIRKS, *Proc. Roy. Soc.* (Londres), série A, 284, 1965, p. 551-565.

(Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, cours de la Libération, Talence, Gironde.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition des alcools sur les cétones α-alléniques.* Note (*) de MM. **Marcel Bertrand** et **Jacques Le Gras**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les alcools R' OH (où $R' = CH_3$, $—CH_2—CH{=}CH_2$, $—CH_2—C{\equiv}CH$) s'additionnent aisément, en milieu basique, sur les cétones α-alléniques $R—CO—CH{=}C{=}CH_2$ pour donner essentiellement, avec d'excellents rendements, des cétoéthers éthyléniques conjugués $R—CO—CH{=}\underset{\displaystyle OR'}{\underset{|}{C}}—CH_3$.

Les dérivés O-allylés peuvent subir une transposition thermique qui conduit quantitativement à une β-dicétone, allylée sur le méthylène activé :



Il est bien connu que les cétones α, β-éthyléniques donnent aisément des réactions d'additions avec les réactifs nucléophiles. Dans de nombreux cas, les produits obtenus proviennent d'une addition en 1-4.

Il est alors permis de penser que l'addition des alcools R'OH sur les cétones α-alléniques $R—CO—CH{=}C{=}CH_2$ devrait conduire dans un premier temps à un céto-éther éthylénique du type $R—CO—CH_2—\underset{\displaystyle OR'}{\underset{|}{C}}{=}CH_2$ s'isomérisant ensuite en céto-éther conjugué. On sait en effet, depuis les travaux de Blaise ([1]) que les cétones de type allylique $>C{=}\overset{|}{C}—CH_2—CO—$ s'isomérisent, en milieu acide ou basique, en cétones α, β-éthyléniques $>CH—CH{=}\overset{|}{C}—CO—$. Dans tous les cas examinés, nous avons constaté la formation, presque exclusive, d'un céto-éther conjugué $R—CO—CH{=}\underset{\displaystyle OR'}{\underset{|}{C}}—CH_3$ accompagné d'une trace d'isomère non conjugué $R—CO—CH_2—\underset{\displaystyle OR'}{\underset{|}{C}}{=}CH_2$ qui n'a pu être isolé à l'état pur.

Mode opératoire. — Dans un ballon, on place une solution de potasse à 5 % dans un alcool R'OH.

Le milieu réactionnel étant maintenu à — 40°C, on additionne lentement la cétone α-allénique en solution dans ce même alcool. L'addition terminée, on verse dans l'eau glacée et l'on extrait à l'éther. La solution éthérée est séchée sur chlorure de calcium, le solvant est chassé et le résidu distillé sous pression réduite.

Diverses expériences nous ont montré que si le rendement de la réaction est presque quantitatif dans le cas des alcools primaires (méthylique,

allylique, propargylique), il est nettement moins bon lorsqu'on utilise des alcools secondaires (isopropylique). Quant aux alcools tertiaires, ils ne donnent que des produits polymérisés.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux suivants :

$$R-CO-CH=C(OCH_3)-CH_3$$

R.	Rdt %.	E (°C/mm).	n_D.	d_4.	R. M.$_{D\,calc}$.	R. M.$_{D\,exp}$.
C_2H_5	95	48/4	1,4650 (22°C)	0,9540 (22°C)	35,71	37,09
n-C_3H_7	94	30/0,4	1,4608 (24°C)	0,9414 (24°C)	40,33	41,39
i-C_3H_7	96	53/3	1,4592 (23°C)	0,9339 (23°C)	40,33	41,57

$$R-CO-CH=C(OCH_2-CH=CH_2)-CH_3$$

R.	Rdt %.	E (°C/mm).	n_D.	d_4.	R. M.$_{D\,calc}$.	R. M.$_{D\,exp}$.
C_2H_5	95	48/1	1,4752 (24°C)	0,9471 (24°C)	44,48	45,79
n-C_3H_7	95	71/0,9	1,4708 (24°C)	0,9430 (24°C)	49,10	50,22
i-C_3H_7	93	53/0,9	1,4715 (24°C)	0,9252 (24°C)	49,10	50,24

$$R-CO-CH=C(O-CH_2-C\equiv CH)-CH_3$$

R.	Rdt %.	É (°C/mm).	n_D.	d_4.	R. M.$_{D\,calc}$.	R. M.$_{D\,exp}$.
C_2H_5	95	70/1,2	1,4873 (25°C)	0,9847 (25°C)	42,94	44,42
n-C_3H_7	94	77/0,4	1,4829 (24°C)	0,9684 (24°C)	47,56	48,98
i-C_3H_7	92	66/0,8	1,4804 (24°C)	0,9668 (24°C)	47,56	48,81

La structure attribuée à ces composés résulte :

a. de l'examen de leurs spectres infrarouges;

$$R-CO-CH=C(OCH_3)-CH_3$$

R.	$\nu(>C=O)$ (cm^{-1}).	$\nu(>C=C<)$ (cm^{-1}).	$\gamma(H-C=)$ (cm^{-1}).	$\nu(O-C=)$ (cm^{-1}).
C_2H_5	1684	1592	823	1258
n-C_3H_7	1685	1590	821	1250
i-C_3H_7	1686	1590	821	1258

$$\begin{array}{l} R-CO-CH=\underset{|}{C}-CH_3 \\ \qquad\qquad\quad O-CH_2-C\equiv CH \end{array}$$

R.	$\nu(\equiv CH)$ (cm⁻¹).	$\nu(-C\equiv C-)$ (cm⁻¹).	$\nu(>C=O)$ (cm⁻¹).	$\nu(>C=C<)$ (cm⁻¹).	$\gamma(H-\underset{\mid}{C}=)$ (cm⁻¹).	$\nu(O-\underset{\mid}{C}=)$ (cm⁻¹).
C_2H_5..........	3 300	2 127	1674	1590	810	1245-1221
n-C_3H_7........	3 300	2 125	1672	1587	810	1242-1220
i-C_3H_7.........	3 300	2 128	1681	1591	813	1248-1224

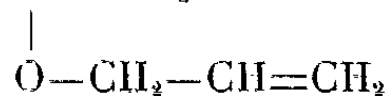
$$\begin{array}{l} R-CO-CH=\underset{|}{C}-CH_3 \\ \qquad\qquad\quad O-CH_2-CH=CH_2 \end{array}$$

R.	$\nu(>C=O)$ (cm⁻¹).	$\nu(H-\underset{\mid}{C}=)$ (cm⁻¹).	$\nu(>C=C<)$ (cm⁻¹).	$\gamma(H-\underset{\mid}{C}=)$ (cm⁻¹).	$\gamma(H-\underset{\mid}{C}=CH_2)$ (cm⁻¹).	$\nu(O-\underset{\mid}{C}=)$ (cm⁻¹).
C_2H_5..........	1681	3 096	1587	819	925	1250
n-C_3H_7........	1681	3 100	1586	806	934	1250
i-C_3H_7.........	1672	3 106	1587	813	930	1242

b. de la nature des produits formés par hydrolyse dans l'acide sulfurique à 20 % dans l'eau. Cette réaction conduit à une β-dicétone $R-CO-CH_2-CO-CH_3$ dont le sel de cuivre a un point de fusion caractéristique;

c. de la réduction du céto-éther conjugué $R-CO-CH=\underset{\substack{|\\ OR'}}{C}-CH_3$ par l'hydrure de lithium et d'aluminium en alcool-éther correspondant, $R-CHOH-CH=\underset{\substack{|\\ OR'}}{C}-CH_3$. On note pour ces composés un déplacement vers les longueurs d'onde plus courtes de la bande correspondant à la vibration $\nu(>C=C<)$ (disparition de la conjugaison). Cette bande qui est observée aux environs de 1590 cm⁻¹ dans les céto-éthers se retrouve vers 1660 cm⁻¹ dans les alcool-éthers.

Transposition thermique des céto-éthers d'énols allyliques. — Le chauffage, en tube scellé à 160°C durant 3 h, des céto-éthers conjugués $R-CO-CH=\underset{|}{C}-CH_3$ conduit avec un excellent rendement à une



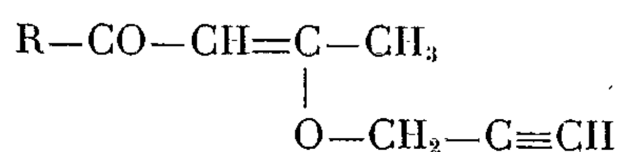
$O-CH_2-CH=CH_2$

β-dicétone C-allylée du type $\begin{array}{l}R-CO\\CH_3-CO\end{array}\!\!>CH-CH_2-CH=CH_2$ qui peut être identifiée par spectrographie infrarouge et par le point de fusion de son sel de cuivre formé en présence d'ammoniaque.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

R.	Rdt %.	É (°C/mm).	n_D.	d_4.	R. M.$_{D\,calc}$.	R. M.$_{D\,exp}$.	Sel cuivre F(°C).
C_2H_5	98	58/1	1,4549 (24°C)	0,9494 (24°C)	43,31	44,00	165
n-C_3H_7	98	68/0,6	1,4601 (22°C)	0,9397 (22°C)	47,93	49,00	161
i-C_3H_7	98	46/0,3	1,4521 (24°C)	0,9353 (24°C)	47,93	48,47	147

Transposition thermique des céto-éthers d'énols propargyliques :



Dans ce cas, la transposition se produit mais ne conduit pas à un résultat exploitable. Au début de la réaction, on observe l'apparition dans le spectre infrarouge, de la bande caractéristique de l'enchaînement allénique. Si l'on poursuit la réaction, un produit indistillable est obtenu. Il est probable que la β-dicétone allénique $\begin{matrix}R-CO \\ CH_3-CO\end{matrix}\!\!>\!CH-CH=C=CH_2$ primitivement formée, s'isomérise en β-dicétone diénique $\begin{matrix}R-CO \\ CH_3-CO\end{matrix}\!\!>\!C=CH-CH=CH_2$ qui doit se polymériser rapidement dans les conditions opératoires utilisées. Par ailleurs, un chauffage modéré à 120°C, soit en tube scellé avec ou sans solvant, soit dans le diglyme en présence d'isopropylate d'aluminium laisse le céto-éther inchangé.

Si l'on prend la précaution de réduire préalablement la fonction carbonyle par l'hydrure de lithium et d'aluminium, la transposition thermique se produit et conduit à un β-cétol allénique $\begin{matrix}R-CHOH \\ CH_3-CO\end{matrix}\!\!>\!CH-CH=C=CH_2$.

Cette dernière réaction est actuellement à l'étude.

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) E. E. Blaise, *Bull. Soc. Chim.*, 1905, p. 43.

(*Laboratoire de Chimie S. P. C. N. II, Faculté des sciences, place Victor-Hugo, Marseille, Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Formation de flavones par condensation thermique de monophénols monosubstitués et du triméthoxy-3.4.5 benzoylacétate d'éthyle.* Note (*) de M. **André Vialard Goudou** et Mlle **Nicole Blanchecotte**, présentée par M. Marcel Delépine.

La condensation thermique du méthoxy-3 phénol, éthoxy-3 phénol, phénoxy-3 phénol avec le triméthoxy-3.4.5 benzoylacétate d'éthyle ne fournit que les flavones correspondantes avec le substituant en position 7. Le bromo-3 phénol ne donne pas de flavone dans ces conditions.

Dans une Note précédente [1] l'un de nous a montré que dans la condensation thermique des phénols et des esters β cétoniques suivant Mentzer et coll. [2] la présence de deux groupements méthoxyles en 3 et 5 du phénol compense l'absence d'un deuxième OH libre qu'on croyait indispensable et permet la formation de flavones.

Le remplacement, dans les mêmes positions 3 et 5 des méthoxyles par des groupements méthyles, supprime la réactivité du monophénol.

La suite de ces premiers travaux impliquait de rechercher avec le triméthoxy-3.4.5 benzoylacétate d'éthyle, ester β cétonique dont nous avons démontré la réactivité :

1° Si l'existence d'un seul substituant nucléaire donnerait au monophénol des propriétés réactives dans la condensation thermique.

2° Dans quelle position devrait se trouver ce substituant par rapport à OH phénolique ?

3° Une fois ces deux points fixés, dans quelle mesure la nature du substituant influerait sur la réactivité du phénol ?

Dans cette expérimentation, les divers corps entrant en réaction sont peu sensibles à l'oxydation et il nous est apparu qu'il n'était pas nécessaire d'appliquer la technique de condensation thermique sous vide partiel, telle qu'elle est décrite dans la Note précédente [1].

La méthode classique de condensation thermique d'un mélange 1/100 moléculaire du phénol et de l'ester β cétonique à la température de 230 à 240° pendant 3 h sous azote fournit des résultats satisfaisants. Le mélange réactionnel est ensuite soumis à un entraînement à la vapeur d'eau pour éliminer s'il y a lieu le phénol en excès; le précipité est lavé à l'eau chaude et à la soude à 5 %, puis à l'éther, séché, pesé et recristallisé dans le méthanol.

Dans ces conditions et dans un premier temps nous avons vérifié l'exactitude des deux premières hypothèses en prenant le méthoxy-2 phénol, le méthoxy-3 phénol et le méthoxy-4 phénol :

a. Le *méthoxy-2 phénol ou gaïacol et le méthoxy-4 phénol* n'ont pas donné de flavones.

b. Le *méthoxy*-3 *phénol* fournit une flavone avec un rendement brut de 26 % .Ce corps se présente en aiguilles feutrées jaune paille, F 191-192° au banc de Köfler; il est soluble dans le benzène, le chloroforme, assez soluble dans l'éther, soluble dans le méthanol. Il ne donne pas de réaction colorée en solution alcoolique avec $FeCl_3$ et la réduction au magnésium additionné d'acide chlorhydrique en solution alcoolique aboutit à une coloration orange due à la formation d'une cyanidine.

Analyse : $C_{19}H_{19}O_6$, calculé %, C 66,6; H 5,2; trouvé %, C 66,37; H 5,25.

La chromatographie en couche mince sur silicagel avec comme éluant le cyclohexane et l'acétate d'éthyle à parties égales montre une seule tâche de R_f 0,27.

Spectre ultraviolet dans l'éthanol à 95°C : λ_{max}312 mμ (log ε = 4,40), λ_{min}267 mμ (log ε = 3,72); fluorescence bleu clair à 365 mμ.

Spectre infrarouge ([4]); ν_{max} en cm^{-1}, 1660 (C=O), 1610 (C=C); (KBr).

Spectre de R. M. N. ([5]) : déplacement chimique (en 10^{-6}) dans le $CDCl_3$ par rapport au tétraméthylsilane comme étalon interne; H-5, δ = 8,16; H-6, δ = 7,02; H-8, δ = 6,99; H-3, δ = 6,73; H-2'.6', δ = 7,13; — OCH_3, δ = 3,92-3,94.

Ce corps est identique à la *méthoxy*-7.3'.4'.5' *flavone* obtenue par méthylation de l'hydroxy-7 triméthoxy-3'.4'.5' flavone.

c. L'*éthoxy*-3 *phénol* réagit en donnant une flavone avec un rendement brut de 21 %; en aiguilles feutrées, jaune paille : F 199-200°.

Les solubilités et les réactions colorées sont semblables à celles de la méthoxy-7.3'.4'.5' flavone. La chromatographie en couche mince montre une seule tache de R_f 0,40.

Analyse $C_{20}H_{20}O_6$: calculé %, C 67,41; H 5,61; trouvé %, C 67,62; H 5,70.

Spectre ultraviolet; λ_{max} 310 mμ (log ε = 4,40), λ_{min} 268 mμ (log ε = 3,75), fluorescence bleu clair à 365 mμ.

Spectres infrarouge : ν_{max} en cm^{-1} 1660 (C=O), 1610 (C=C); (KBr).

Spectre de R. M. N.; H-5, δ = 8,10; H-3, δ = 6,70; H-2'.6', δ = 7,11; -OCH_2-, δ = 4,05; CH_3-, δ = 1,5; -OCH_3, δ = 3,95.

Cette flavone est l'*éthoxy*-7 *triméthoxy*-3'.4'.5' *flavone.*

d. Le *phénoxy*-3 *phénol* fournit une flavone avec un rendement brut de 7 % en aiguilles feutrées jaune orangé F 167°. Les solubilités et les réactions colorées sont semblables à celles de la méthoxy-7.3'.4'.5' flavone. La chromatographie en couche mince donne une seule tache de R_f 0,50.

Analyse : $C_{24}H_{20}O_6$, calculé %, C 71,28; H 4,95; trouvé %, C 71,39; H 5,1.

Spectre ultraviolet : λ_{max} 310 mμ (log ε = 4,41), λ_{min} 272 mμ (log ε = 3,86); fluorescence bleu vert clair à 365 mμ.

Spectre infrarouge : ν_{max} en cm^{-1}; 1640 (C=O), 1610 (C=C); (KBr).

Spectre de R. M. N.; H-5, $\delta = 8,15$; H-3, $\delta = 6,71$; H-2'.6', $\delta = 7,09$; -OCH_3, $\delta = 3,95$.

Il n'est pas possible de préciser la position de H-6 et H-8 et des protons du noyau phénoxyle sur le spectre, mais l'intégration montre qu'on retrouve le nombre correct de protons.

Cette flavone est la *phénoxy*-7 *triméthoxy*-3'.4'.5' *flavone*.

e. Le *bromo*-3 *phénol*, condensé dans les mêmes conditions n'a pas réagi.

En conclusion, nous avons montré que des flavones se forment par condensation thermique du triméthoxy-3.4.5 benzoylacétate d'éthyle et des monophénols substitués en méta par rapport à l'hydroxyle phénolique. La réaction n'aboutit qu'à des flavones substituées en position 7 sur le noyau B, en aucun cas en position 5.

Cette formation se fait en accord avec les règles classiques de l'activation par les groupements directeurs donneurs d'électrons en ortho et para. Mais seule la position para par rapport au groupement substituant autre que l'hydroxyle peut réagir dans la condensation thermique. L'hydrogène entre l'hydroxyle phénolique et le substituant situé en méta n'est pas ici réactif.

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) A. Vialard-Goudou, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 953.

(2) C. Mentzer, D. Molho et P. Vercier, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1488; C. Mentzer et D. Pillon, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 144.

(3) Analyses faites par le Centre de Microanalyse du C. N. R. S.

(4) Spectres faits par Mme Houelle au laboratoire de Physique moléculaire de la Faculté de Pharmacie de Paris.

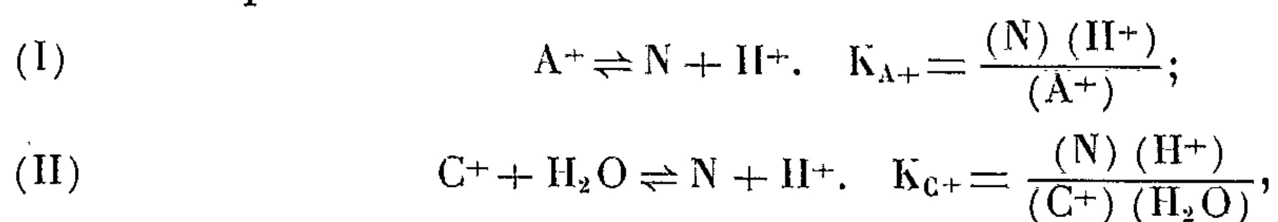
(5) Spectres et interprétations de J. Massicot (J. Massicot, J.-P. Marthe et S. Heitz, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2712).

(*Laboratoire de Pharmacie galénique*
de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Tours
et *Laboratoire de Chimie appliquée aux Corps organisés*
du Muséum d'Histoire naturelle.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Constantes d'ionisation de quelques dérivés para-dialkylaminés du triphénylcarbinol, dans des mélanges d'eau et d'éthanol ou d'eau et d'acétone.* Note (*) de M. **René Reynaud**, présentée par M. Georges Champetier.

Étude de l'ionisation des deux fonctions basiques des carbinols aminés de formule générale p-R_2N—C_6H_4—$C(C_6H_5)_2$—OH, R étant H, CH_3, C_2H_5, $CH(CH_3)_2$. On n'observe pas d'ionisation de la fonction carbinol du dérivé di-isopropylé en milieu modérément acide, alors que la fonction amine est fortement basique, ce qui s'explique par une inhibition stérique de la conjugaison du doublet libre de l'azote. A constante diélectrique égale, l'effet de l'acétone est plus important que celui de l'éthanol.

Alors que le triphénylcarbinol a une très faible basicité [pK — 6,64₅ ([1])], l'introduction d'une fonction amine en para sur l'un des cycles provoque la conjugaison du doublet électronique libre de l'azote avec les électrons π du noyau aromatique, ce qui favorise considérablement l'ionisation du carbone central puisqu'il se trouve ainsi lié à un carbone chargé négativement. Le proton peut se fixer sur l'azote (ion A^+) ou former l'ion carbénium (C^+) en éliminant HO^- ([2]). Nous avons donc étudié les équilibres ci-après :



$$\text{(I)} \qquad A^+ \rightleftharpoons N + H^+, \quad K_{A^+} = \frac{(N)\,(H^+)}{(A^+)};$$

$$\text{(II)} \qquad C^+ + H_2O \rightleftharpoons N + H^+, \quad K_{C^+} = \frac{(N)\,(H^+)}{(C^+)\,(H_2O)},$$

N désignant la molécule de carbinol aminé non ionisée. Nous avons déterminé pK_{A^+} et pK_{C^+} pour les composés $p-R_2N-C_6H_4-C(C_6H_5)_2-OH$, avec R=H (1), CH_3 (2), C_2H_5 (3), $CH(CH_3)_2$ (4), dans les solvants mixtes eau-éthanol et eau-acétone de constantes diélectriques élevées ($D > 50$), où les associations entre ions sont tout à fait négligeables.

Préparation des carbinols aminés. — Pour 2 et 3, on effectue la condensation de la N, N-dialkylaniline avec le benzanilide en présence d'oxychlorure de phosphore; une hydrolyse en milieu chlorhydrique conduit ensuite à la cétone aminée $p-R_2N-C_6H_4-CO-C_6H_5$ avec un rendement global de 75 % ([3]). Les composés 2 (F 88°) et 3 (F 73°) s'obtiennent alors facilement par action du bromure de phénylmagnésium sur ces cétones.

Avec la di-isopropylaniline nous n'avons pas observé la condensation du benzanilide en présence d'oxychlorure de phosphore ([4]). Nous avons alors préparé la base para-bromée, non encore décrite ($É_9$ 140°), par action du brome en milieu acétique (Rdt 75 %). Le magnésien correspondant s'obtient facilement dans le tétrahydrofuranne, mais la condensation avec la benzophénone donne un produit brut d'où il est difficile d'isoler le carbinol à l'état pur cristallisé. Nous avons donc eu recours à une carbonatation de ce magnésien en l'acide aminé correspondant, encore

inconnu (F 112°), dont l'ester méthylique réagit normalement avec du bromure de phénylmagnésium. Le carbinol di-isopropylaminé 4 (F 88°) est isolé facilement et purifié par cristallisation dans l'éther de pétrole.

Le carbinol 1 a été préparé par la méthode de Shoesmith, Sosson et Hetherington [5].

Principe de la méthode. — Les composés étant très peu solubles, nous n'avons pas pu utiliser le titrage électrométrique et nous avons employé la spectrophotométrie. Les solutions des molécules neutres sont incolores; aux pH acides on observe une coloration due à C^+, car A^+ et N n'absorbent pas dans le visible.

Soit c la concentration de carbinol en l'absence d'ionisation; on a

$$|N| + |C^+| + |A^+| = c. \tag{III}$$

L'élimination de $|A^+|$ et de $|N|$ dans les équations (I), (II) et (III) conduit à

$$\frac{c}{|C^+|} - 1 = \frac{K_{C^+}(H_2O)}{K_{A^+}}\left(\frac{\gamma_{C^+}}{\gamma_{A^+}} + \frac{\gamma_{C^+}K_{A^+}}{\gamma_N(H^+)}\right). \tag{IV}$$

En évaluant les γ avec la formule de Debye-Hückel

$$-\log\gamma = \frac{B\sqrt{\mu}}{1 + ag\sqrt{\mu}}$$

on voit que $\gamma_{A^+} = \gamma_{C^+}$ seulement si $a_{A^+} = a_{C^+}$. Cependant si $a_{A^+} \neq a_{C^+}$, en utilisant des solutions de force ionique faible, on pourra limiter la variation de γ avec a et admettre que $\gamma_{A^+}/\gamma_{C^+} = 1$: en effet, $\Delta(-\log\gamma) = -(\log\gamma)^2 g\Delta a/B$, soit avec $a = 5$ Å, $\mu = 0{,}005$ et $\Delta a = 1$, $\Delta(-\log\gamma) = -0{,}00066$. L'équation (IV) devient alors

$$\frac{c}{|C^+|} - 1 = \frac{K_{C^+}(H_2O)}{K_{A^+}}\left(1 + \frac{\gamma_{C^+}K_{A^+}}{(H^+)}\right), \tag{V}$$

avec $\gamma_N = 1$ (particule non chargée). Donc les points d'abscisse $\gamma_{C^+}/(H^+)$ et d'ordonnée $(c/|C^+|) - 1$ seront alignés. Si l'on connaît l'activité de l'eau [6], la droite expérimentale permettra d'atteindre pK_{A^+} et pK_{C^+}.

Les mesures de pH ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre Radiometer 4, la cellule comprenant une électrode au calomel (KCl saturé) et une électrode en verre. Pour tenir compte des potentiels de jonction entre le chlorure de potassium saturé et le solvant mixte, on a utilisé une méthode voisine de celle de Legrand G. Van Uitert et Charles G. Haas [7].

Les coefficients d'activité à 25° ont été calculés par la formule de Debye et Hückel, en adoptant $a = 5$ Å, $B = 0{,}5056\,(78{,}54/D)^{3/2}$, $g = 0{,}3286\,(78{,}54/D)^{1/2}$, D désignant la constante diélectrique à 25° du solvant mixte considéré [8]. On a calculé D par interpolation à partir des données de G. Akerlöf [9].

Les mesures ont été faites avec un spectrophotomètre Jobin et Yvon dans des cuves de 4 cm et dans des cuves de 1 cm thermos-

p-diméthylaminotriphénylcarbinol.

Acétone.				Éthanol.			
% vol.	$D^{25°}$.	$pK_{A^+}^{25°}$.	$pK_{C^+}^{25°}$.	% vol.	$D^{20°}$.	$pK_{A^+}^{20°}$.	$pK_{C^+}^{20°}$.
0.....	78,54	4,82 ([a])	3,54 ([a])	0.....	80,37	4,82 ([a])	3,56 ([a])
10.....	74,14	4,61	3,37	10.....	75,74	4,73	3,48
20.....	69,32	4,37	3,16	20.....	70,91	4,61	3,38
30.....	64,34	4,09	2,87	30.....	65,88	4,41	3,24
40.....	59,04	3,78	2,54	40.....	60,60	4,12	2,97
50.....	53,25	3,55	2,29	50.....	55,01	3,83	2,67

p-diéthylaminotriphénylcarbinol.

Acétone.				Éthanol 95°.			
% vol.	$D^{25°}$.	$pK_{A^+}^{25°}$.	$pK_{C^+}^{25°}$.	% vol.	$D^{25°}$.	$pK_{A^+}^{25°}$.	$pK_{C^+}^{25°}$.
0.....	78,54	6,48 ([a])	4,78 ([a])	0.....	78,54	6,48 ([a])	4,78 ([a])
10.....	74,14	6,15	4,53	10.....	74,10	6,34	4,70
20.....	69,32	5,86	4,28	20.....	69,50	6,13	4,58
30.....	64,34	5,50	3,98	30.....	64,73	5,84	4,38
40.....	59,04	5,20	3,61	40.....	59,71	5,48	4,06
50.....	53,25	4,92	3,32	50.....	54,40	5,18	3,74

p-aminotriphénylcarbinol.

Acétone.			Éthanol 95°.		
% vol.	$pK_{A^+}^{25°}$.	$pK_{C^+}^{25°}$.	% vol.	$pK_{A^+}^{25°}$.	$pK_{C^+}^{25°}$.
0..........	4,40 ([a])	2,61 ([a])	0..........	4,40 ([a])	2,61 ([a])
10..........	4,23	2,52	10..........	4,30	2,60
20..........	4,04	2,42	20..........	4,17	2,59
30..........	3,90	2,30	30..........	4,06	2,58
40..........	3,76	2,07	40..........	3,90	2,49
50..........	3,69	1,92	50..........	3,75	2,34

p-di-isopropylaminotriphénylcarbinol.

Éthanol 95°.		Éthanol 95°.	
% vol.	$pK_{A^+}^{25°}$.	% vol.	$pK_{A^+}^{25°}$.
0.............	8,17 ([a])	40................	7,14
20.............	7,75	50.	6,83
30.............	7,48		

([a]) Valeur obtenue par extrapolation graphique en fonction de 1/D.

tatées. Les carbinols aminés ne s'ionisent pas instantanément : aussi les solutions ne sont étudiées que deux jours après leur préparation. Le dosage de C^+ par spectrophotométrie demande la connaissance du coefficient d'absorption moléculaire ε_{C^+} de l'ion C^+ au maximum d'absorption. Pour 2 on a, dans le visible, $\lambda_{max} = 4\,600$ Å, $\varepsilon_{C^+} = 100\,000$ ([10]). Pour 3 nous avons préparé le perchlorate et déterminé son spectre dans l'acétone anhydre : $\lambda_{max} = 4\,625$ Å, $\varepsilon_{C^+} = 38\,724$. Pour 1 nous

avons préparé le picrate anhydre du carbinol $C_{19}H_{16}N$, $C_6H_2N_3O_7$ et déterminé son spectre dans la méthyléthylcétone : $\lambda_{max} = 4\,400$ Å, $\varepsilon_{C^+} = 39\,526$.

Cas du di-isopropylaminotriphénylcarbinol. — Ce composé ne donne aucune coloration dans les pH acides (HCl, 0,1 ou 1 N). L'étude du spectre ultraviolet nous a permis de déterminer pK_{A^+} dans les solvants mixtes eau-éthanol ([11]) (l'acétone a une trop forte absorption pour permettre l'étude de l'ionisation dans ses mélanges avec l'eau). Le fort encombrement stérique des deux isopropyles contraint l'azote à tourner et la conjugaison du doublet électronique libre ne peut plus avoir lieu : en conséquence, la fonction carbinol ne subit plus la grande influence observée pour les autres carbinols étudiés et la basicité de la fonction amine se rapproche de celle des amines aliphatiques (pK 8,17 dans l'eau).

Influence du solvant. — Dans chacune des deux familles de solvants mixtes étudiés on constate que les variations de pK_{A^+} et pK_{C^+} sont parallèles (un peu plus fortes pour pK_{C^+}) et l'on doit rapprocher ce résultat du fait que les équilibres I et II sont tous deux iso-ioniques. Les résultats expérimentaux montrent que l'effet de solvant est, à constante diélectrique égale, un peu plus important dans les mélanges eau-acétone que dans ceux d'eau et d'éthanol. Il est, pour les carbinols aminés tertiaires 2, 3 et 4, plus élevé que pour le carbinol aminé primaire 1, ce que nous avons déjà observé pour l'aniline et les N, N-dialkylanilines ([12]).

(*) Séance du 21 juin 1956.

([1]) P. RUMPF et R. REYNAUD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 558.

([2]) Un deuxième proton peut se fixer, soit sur A^+, soit sur C^+, pour conduire à un ion chargé à la fois sur l'azote et sur le carbone central, mais nous n'étudions pas ici ces équilibres qui n'interviennent qu'en milieu très acide (pK négatif).

([3]) *Organic Syntheses*, VII, 1927, p. 24-26.

([4]) Toutefois, Reid et Lynch (*J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 1430) ont pu préparer la di-*n*-propyl-aminobenzophénone par ce procédé.

([5]) SHOESMITH, SOSSON et HETHERINGTON, *J. Chem. Soc.*, 1927, p. 2228.

([6]) Nous avons interpolé graphiquement les valeurs de Dobson (*J. Chem. Soc.*, 1925, p. 2866) et pour les valeurs à 20° nous avons interpolé les données des *Int. Crit. Tables*, III, 1928, p. 290.

([7]) L. G. VAN UITERT et C. G. HAAS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 451-455.

([8]) A 20°, on a pris $B = 0{,}501\ (80{,}37/D)^{3/2}$ et $g = 0{,}3282\ (80{,}37/D)^{1/2}$.

([9]) G. AKERLÖF, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 4125-4139.

([10]) M. GILLOIS, *Cahiers de Physique*, nos 71-72, 1956, p. 1-22. *Thèse de Doctorat d'Université*, Paris, 1955, p. 15.

([11]) Nous avons utilisé la méthode graphique de R. S. STEARNS et G. W. WHELAND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2025-2029.

([12]) Valeurs tirées de nos propres déterminations de pK dans des solvants mixtes, non encore publiées.

(*Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode de clivage des dérivés tétrabutylés du silicium, du germanium et de l'étain.* Note (*) de M. **Dao-Huy-Giao**, présentée par M. René Fabre.

Exposé d'une méthode générale de préparation des tributyles monohalogénés (chlorures et bromures) des éléments du groupe IV (silicium, germanium, étain).

La préparation des monochlorures et monobromures de tributyle silicium, germanium et étain peut être réalisée par plusieurs méthodes.

Une technique d'obtention du chlorure et du bromure de tributyle germanium a été indiquée par H. H. Anderson [(1), (2)]; deux méthodes ont été proposées pour la préparation du chlorure et du bromure de tributyle étain : celle de J. G. A. Luyten et G. J. M. Van der Kerk (3) d'une part, celle décrite dans un brevet (4) de la « Metal and Thermit Corporation ». Le monochlorure de tributyle silicium a été obtenu par H. Gilman et F. J. Marshall (5), tandis que le monobromure n'a jamais été signalé.

Récemment les dérivés monochlorés et monobromés des triéthyl-silicium, germanium et étain ont été obtenus par clivage des dérivés tétraéthylés correspondants en présence de chlorure d'aluminium (8). Nous avons recherché si cette technique pouvait être généralisée en vue d'obtenir les dérivés de type $XM(C_4H_9)_3$ et en particulier $BrSi(C_4H_9)_3$ qui n'a pas encore été préparé.

Dans un ballon à tubulure latérale, muni d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à brome, on fait réagir le chlorure ou le bromure d'isoamyle fraîchement distillé sur le tétrabutyle germanium, silicium ou étain (suivant le cas) nouvellement préparé, en proportion stœchiométrique, en présence de 4 % de chlorure ou de bromure d'aluminium anhydre comme catalyseur.

Le démarrage de la réaction est immédiat; on observe un dégagement gazeux abondant. Le chauffage à reflux a été maintenu pendant 5 h. Les gaz qui se dégagent sont constitués exclusivement par un mélange d'hydrocarbures saturés.

Les produits obtenus sont distillés sous pression réduite.

Les rendements obtenus sont bons; ils sont précisés dans le tableau ci-après, qui indique par ailleurs quelques constantes physiques des produits obtenus.

	É (°C/mm)		n_D^{20}		d_4^{20}		X %		Rdt
	donnée.	trouvée.	donnée.	trouvée.	donnée.	trouvée.	théor.	trouvée.	(%).
$(n-C_4H_9)_3GeCl$...	$139-140/_{13}$	$142/_{18}$	1,4652	1,4641	1,054	1,05	12,69	12,51	55
$(n-C_4H_9)_3GeBr$...	$143/_{10}$	$141/_{10}$	1,4800	1,4805	1,195	1,15	24,67	24,63	67
$(n-C_4H_9)_3SnCl$...	$160-161/_{19}$	$160-162/_{19}$	1,4869	1,4869	–	–	10,88	10,79	48
$(n-C_4H_9)_3SnBr$...	$105-110/_{0,55}$	$126/_{3,5}$	1,4984	1,4911	1,3365	1,32	21,60	21,57	64
$(n-C_4H_9)_3SiCl$...	$142-144/_{29}$	$136/_{17}$	1,4480	1,4507	0,8788	0,878	15,09	15,05	27
$(n-C_4H_9)_3SiBr$...	–	$109/_{2}$	–	1,4485	–	0,853	28,60	28,49	51

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) H. H. ANDERSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 814.
(2) H. H. ANDERSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5800.
(3) J. G. A. LUYTEN et G. J. M. VAN DER KERK, *Tin Research Institute, Middlesex*, England, 1952.
(4) METAL AND THERMIT CORPORATION, B. P. n° 776.993, 1955; *Chem. Abstr.*, 50, 1956, p. 13986 *b*.
(5) H. GILMAN et F. J. MARSHALL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2068.
(6) O. H. JOHNSON et J. R. HOLUM, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 738.
(7) *Handbook of Chemistry and Physics*, The Chemical Rubber Publishing Co, p. 718.
(8) G. A. RAZUVAEV, N. S. VYAZANKIN, O. S. D'YACHKOVSKAYA, I. G. KISELEVA et Y. I. DERGUNOV, *Zh. Obshch. Khim.*, 31, 1961, p. 4056.

(*Centre de Recherches sur les Toxicités, C. N. R. S., Toulouse, Haute-Garonne.*)

TECTONIQUE. — *L'arc de Saint-Chinian (Hérault) et la tectonique languedocienne.* Note (*) de M. **François Ellenberger**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Un levé géologique très détaillé de l'arc de Saint-Chinian permet de préciser le style tectonique polyphasé de ce feston avancé du rameau pyrénéo-provençal. Les plis souples initiaux ont été érodés puis cisaillés en écailles; la variation discontinue de leur contenu stratigraphique établit leur autonomie et l'importance du resserrement tangentiel (18 à 20 km).

Le chaînon ou mieux, l'arc de Saint-Chinian est l'un des quelques bons affleurements du rameau pyrénéo-provençal dans le bas Languedoc, où il dessine un « feston » avancé en bordure de la Montagne-Noire. Bien que de dimensions restreintes (25 km sur 10), il offre l'exemple d'un appareil structural complexe, remarquablement organisé en fonction de la paléogéographie, des phases de déformation successives, mécaniquement hétérogènes, et des érosions concomitantes.

Cette complexité explique en partie les désaccords de nos prédécesseurs. Les uns (Ch. Depéret, J. Miquel, L. Duplan avec l'équipe S.N.P.L.M., M. Castéras) ont surtout étudié la stratigraphie et analysé le système de plis, à leur avis à peu près autochtones, qui dessinent une sorte de virgation arquée. D'autres (R. Nicklès, L. Barrabé, M. Gottis) ont au contraire insisté sur le rôle des écaillages et des chevauchements ([1]). Or selon nos recherches récentes ([2]), il s'agit d'aspects partiels d'une même réalité, complémentaires plutôt que contradictoires.

1. *Le Néogène transgressif.* — Par rapport aux structures qui nous intéressent ici, le Néogène joue le rôle de « morts-terrains » non plissés. Le Miocène, surtout marin, et le Pliocène, surtout lacustre ou continental, forment deux cycles bien distincts, comprenant tous les deux une phase de creusement suivi du remblaiement de paléotopographies très différenciées. La bordure sud de l'arc de Saint-Chinian correspond à une zone de failles d'affaissement antithétiques, dénivelant le Miocène et parfois le Pliocène (faille de Quarante) et qui semblent prolonger la flexure cévenole ([3]).

2. *Les unités structurales : plis et cisaillements listriques.* — L'importance des recouvrements tangentiels nous est apparue comme étant plus grande encore que ne le prévoyait Louis Barrabé en 1938, à vrai dire alors en termes de tectonique souple monogène. Or seule une tectonique *polyphasée*, dont le caractère épidermique et cassant croissait avec le temps, peut expliquer les faits, surtout à l'échelle du plus fin détail.

En effet, l'arc de Saint-Chinian est bien un *faisceau de plis* serrés et déversés vers la bordure externe; pour qui parcourt le dos de la structure, c'est d'abord la seule tectonique apparente; mais c'est aussi un *paquet d'écailles imbriquées*, surtout développées dans la partie orientale.

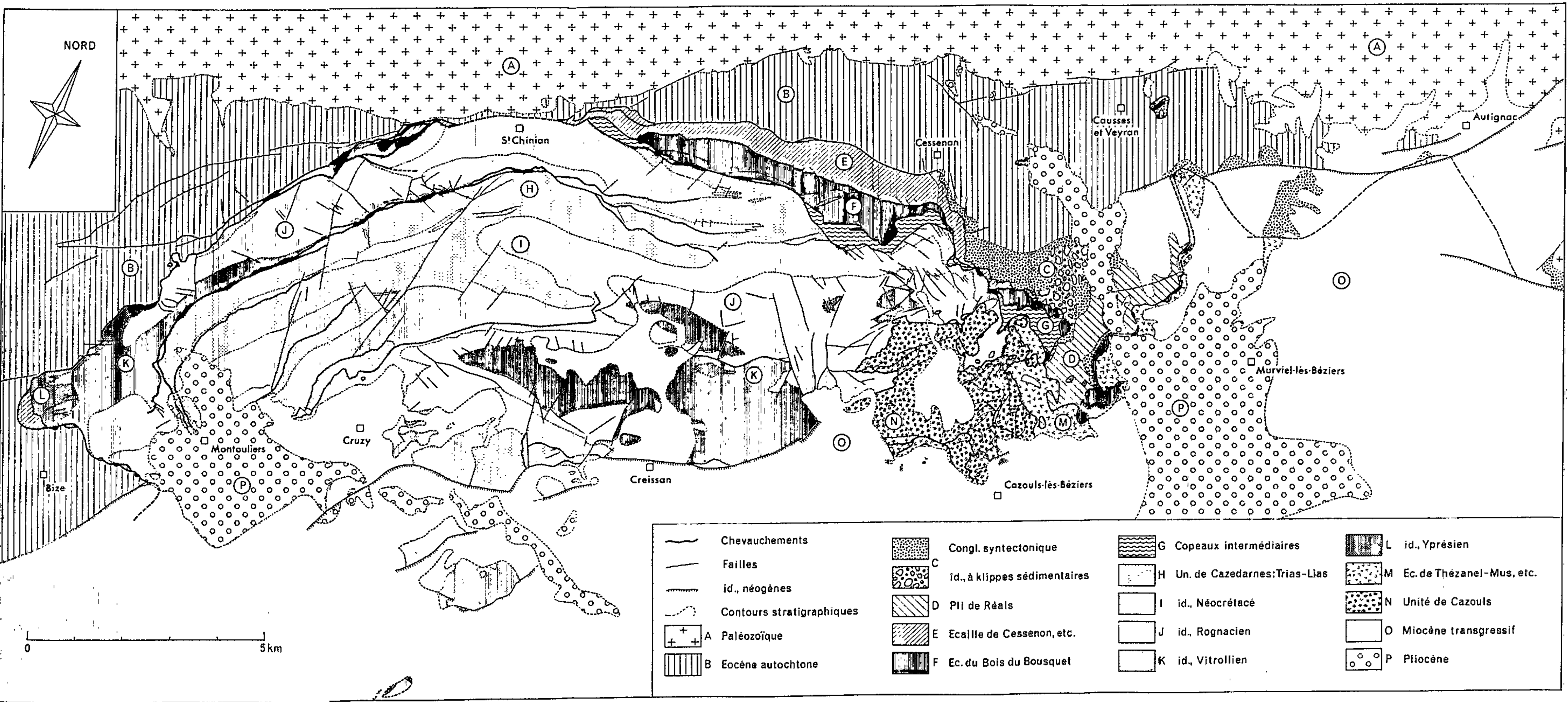
Ces écailles ne dérivent pas de l'exagération ou de l'étirement des plis. Elles tranchent dans le vif des structures, elles cisaillent anticlinaux et synclinaux tels des coups de rasoirs subhorizontaux ou concaves. En un mot, il s'agit de *chevauchements listriques, postérieurs au plissement* (et à certaines failles); la géométrie des surfaces de contact anormal n'a le plus souvent aucun rapport avec l'allure des couches dans leur toit et leur mur : d'où des dispositions respectives, très générales, de « troncature basale » et « troncature sommitale » (4). Les premières dérivent à notre avis, sans grande retouche, de la rupture mécanique sécante initiale; les secondes sont pour une part d'anciennes surfaces d'érosion sur lesquelles les écailles ont progressé de façon épiglyptique, parfois en tordant, rebroussant et émiettant les têtes des bancs (La Verdeyre, à l'Ouest de Montouliers).

Dans un tel style structural, la plus ou moins grande inclinaison des couches ne permet jamais d'en déduire celle des contacts anormaux, et ces derniers doivent être déchiffrés sur le terrain, indépendamment de tout le reste. Ils y sont souvent bien moins évidents au premier coup d'œil que les miroirs de nombreuses failles d'expansion et de coulissement, les unes antérieures, les autres postérieures aux cisaillements.

Mais la meilleure démonstration de la réalité et de l'ampleur des chevauchements que nous postulons (*voir* la carte) est fournie par la stratigraphie : en effet, du moins dans l'Est de l'arc de Saint-Chinian, ce qu'on observe rappelle, à une échelle minuscule, les relations bien connues entre tectonique et paléogéographie dans les nappes alpines par exemple. *D'une écaille à celle qui est en avant, on a le plus souvent une saute brutale de stratigraphie,* une modification discontinue dans l'échelle des terrains constitutifs. Chacune montre une série à la fois plus récente en moyenne et moins complète que celle qui est en arrière. Ainsi dans l'unité de Cazedarnes, la puissance très constante des calcaires lacustres du Rognacien (interbandes marneuses comprises) dépasse 300 m; dans l'écaille du Bois du Bousquet, ce même Rognacien se retrouve réduit à un banc d'une dizaine de mètres (*voir* la figure ci-contre).

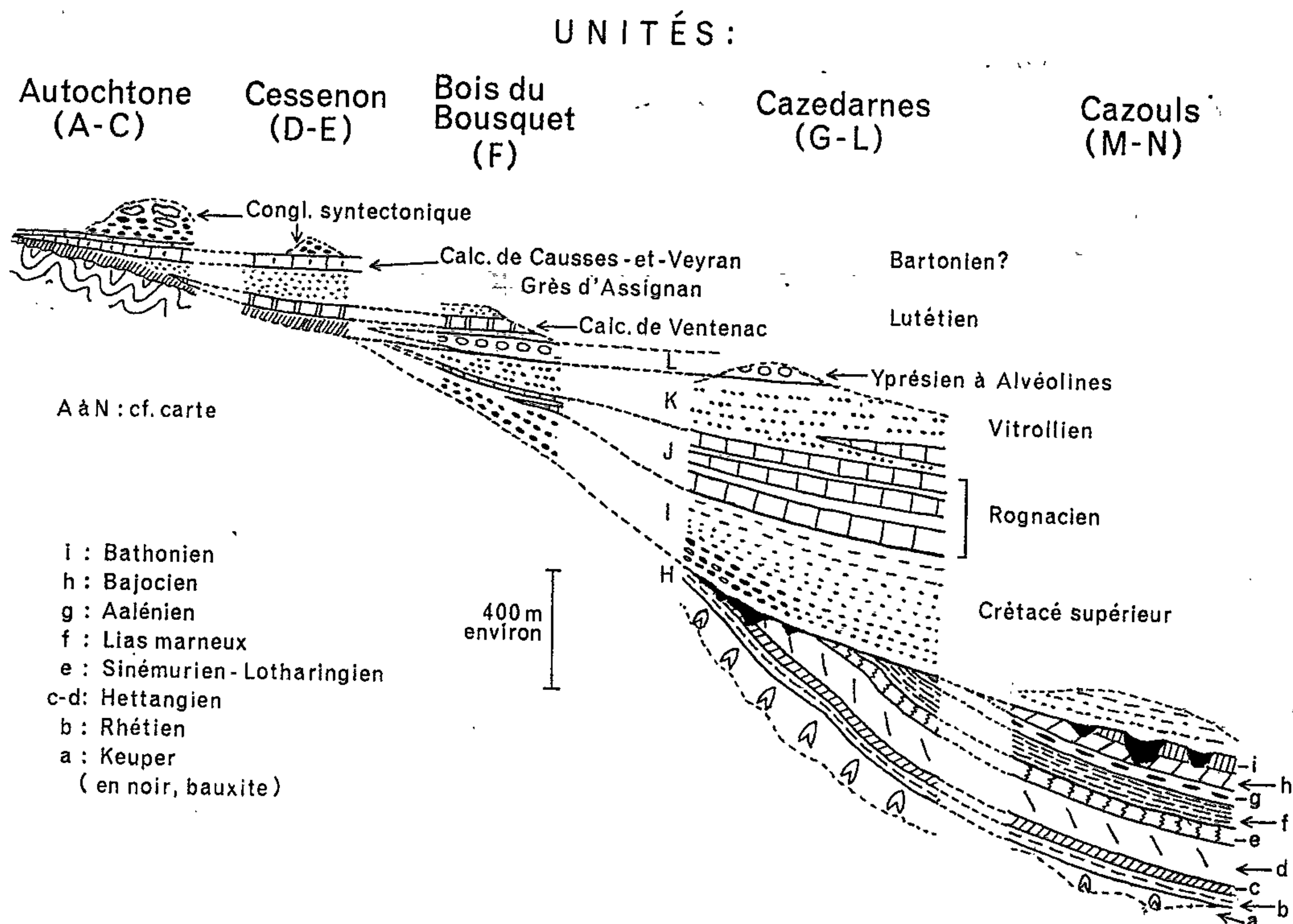
Le contexte paléogéographique (série surtout lacustre et continentale de bordure de bassin) impliquait certes de rapides variations, mais ne peut à lui seul expliquer la juxtaposition et surtout la superposition de lames aussi hétérogènes. La géométrie des contours est d'accord avec la stratigraphie pour exiger un *important resserrement tangentiel.* Mesuré au droit de la demi-fenêtre de l'Orb sur les seuls affleurements visibles et conservés (klippes de Causses-et-Veyran comprises), il serait de 18 à 20 km minimum. A ce nombre il faut ajouter le resserrement initial du plissement et la largeur des bandes de raccord manquantes (mais retrancher la valeur d'un étirement éventuel par boudinage clastique).

Au centre et au Sud-Ouest de l'arc, la structure se simplifie. Une seule grande unité, épanouissement de l'écaille de Cazedarnes, est charriée en bloc sur un autochtone ici certes plus complet, mais les deux strati-


NORD
A
B
St Chinian
Cessenon
Causses et Veyran
Autignac
Murviel-lès-Béziers
Cazouls-lès-Béziers
Creissan
Cruzy
Montouliers
Bize
C D E F G H I J K L M N O P
0
5 km
Chevauchements
Failles
id., néogènes
Contours stratigraphiques
A Paléozoïque
B Eocène autochtone
C Congl. syntectonique
id., à klippes sédimentaires
D Pli de Réals
E Ecaille de Cessenon, etc.
F Ec. du Bois du Bousquet
G Copeaux intermédiaires
H Un. de Cazedarnes: Trias-Lias
I id., Néocrétacé
J id., Rognacien
K id., Vitrollien
L id., Yprésien
M Ec. de Thézanel-Mus, etc.
N Unité de Cazouls
O Miocène transgressif
P Pliocène

graphies respectives restent totalement différentes. La masse allochtone est elle-même subdivisée en écailles secondaires qu'on voit naître en ciseau (souvent sur des retombées d'anticlinaux) puis s'amplifier du Nord-Est au Sud-Ouest : ainsi le chevauchement de Villespassans.

3. *Conclusions.* — Vers la fin du Lutétien ou au début du Bartonien, la série était alors la plus complète possible. Dans ces conditions de charge maximale, elle a commencé à se froncer, de l'arrière vers l'avant, en se décollant en profondeur au niveau du Keuper gypsifère. A l'avant, où



la série transgressive et moins puissante devenait adhérente, les plis se serraient et se déversaient, « déferlant » vers l'autochtone resté tabulaire ou à peine ridé. Des jeux de failles, de décrochements et de plis-failles accompagnaient ce plissement de style « jurassien », que nous imaginons lent et progressif. Avant même qu'il s'achève, l'érosion était à l'œuvre et nivelait progressivement le chaînon, jusqu'à se rapprocher du niveau actuel. C'est alors, toute tectonique souple ayant entre temps pratiquement pris fin, qu'une mise en compression latérale s'est produite, phénomène si rapide et brutal, que les roches entre temps délestées se sont comportées vis-à-vis de lui comme uniformément rigides. Des cisaillements tangentiels se sont déclenchés, de l'arrière vers l'avant, de la profondeur vers la surface, impliquant nécessairement plus au Sud-Est une forte contraction latérale du socle.

Les écailles en marche s'érodaient et leurs produits de destruction subaérienne nous ont été conservés, surmontant l'autochtone au front et au flanc est de l'arc, sous la forme du très curieux *conglomérat syntectonique rouge de Cessenon-Réals*, ultérieurement chevauché à son tour (5). Cette grande phase de chevauchements listriques sous très faible surcharge clôture l'histoire tectonique tangentielle, achevée probablement avant le début de l'Oligocène.

Une succession semblable de phénomènes (phase de plissements progressifs souples; importante dénudation; charriages cisaillants) se retrouve dans le Languedoc et ailleurs. Le bassin houiller franco-belge notamment montre des faits semblables, sur une plus grande échelle et avec le haut degré de certitude résultant des levés miniers (5).

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) *Voir* F. ELLENBERGER, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 712 (bibliographie).

(2) Ce travail a bénéficié de multiples observations faites par les cadres et les élèves de l'École de terrain de Géologie structurale et appliquée (de la Faculté des Sciences de Paris) que dirigeait l'auteur de 1958 à 1962, ainsi que de la collaboration, pour la stratigraphie, de M.-Cl. Lebouché, M.-F. Jeannot, M. Toumarkine et P. Freytet. L'auteur a dressé une carte géologique complète au 1/20 000, tous les contours ayant été levés ou revus personnellement, pour la plupart sur les photographies aériennes au 1/10 000 et au 1/18 000. Le travail matériel a été fait au Laboratoire de Géologie de l'École Normale Supérieure.

(3) F. ELLENBERGER et F. HOULEZ, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3526.

(4) F. ELLENBERGER, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 468.

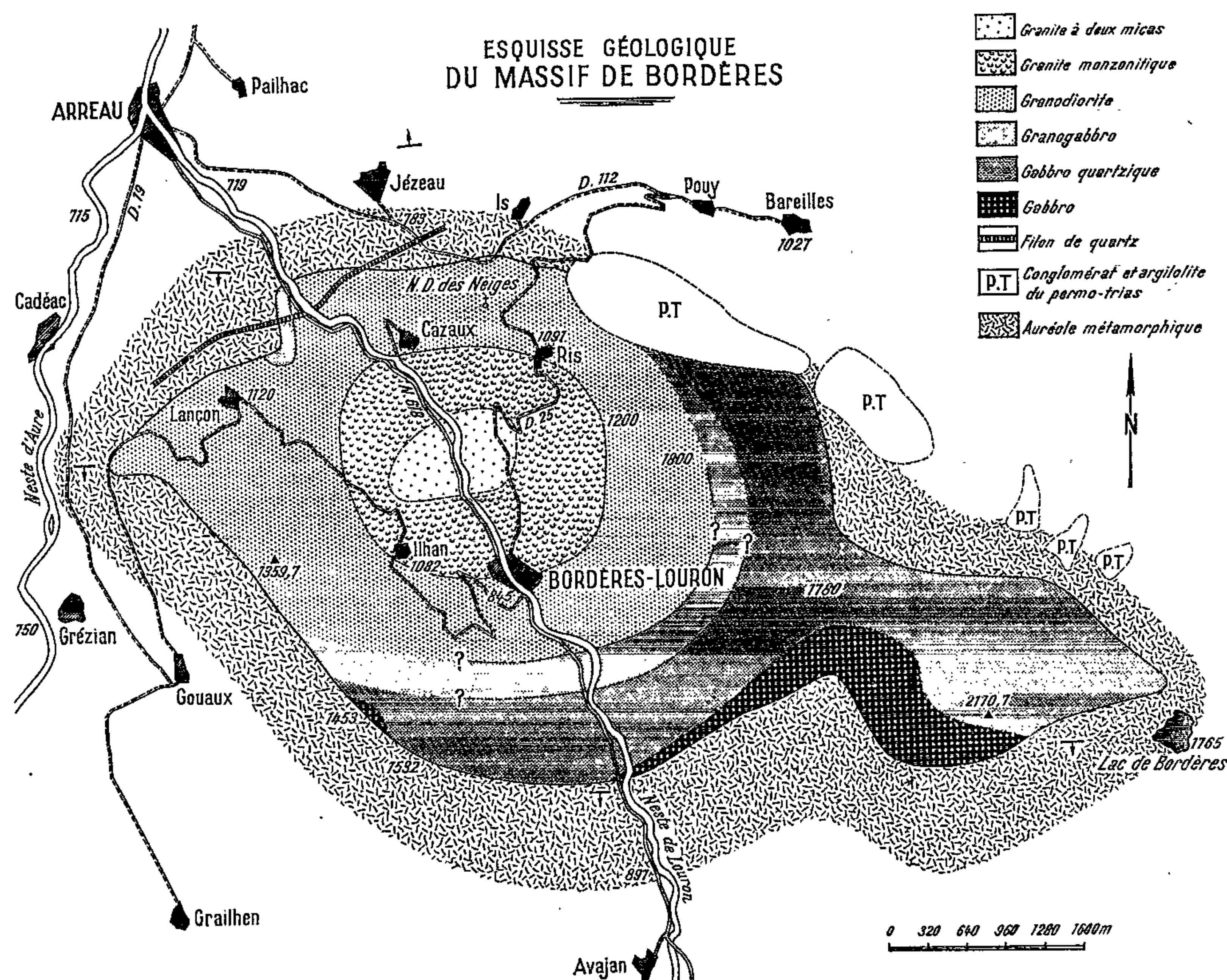
(5) *Voir* notamment P. FOURMARIER, *Prodrome d'une description géologique de la Belgique*, Société géologique de Belgique, 1954.

(*Laboratoire de Géologie structurale, Orsay, Seine-et-Oise,* provisoirement 24, *rue Lhomond, Paris,* 5e.)

PÉTROGRAPHIE. — *Sur la structure annulaire du massif éruptif de Bordères (Hautes-Pyrénées).* Note (*) de M. **Abdol-Hossein Forghani**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La composition minéralogique et chimique des roches constituant le massif éruptif de Bordères évolue de façon continue, du centre vers la périphérie, depuis celle d'un granite à deux micas, jusqu'à celle d'un gabbro. L'ensemble du massif montre ainsi une disposition annulaire.

A une vingtaine de kilomètres au Nord-Ouest de Luchon (Hautes-Pyrénées) on connaît, depuis les travaux de Caralp ([1]), un petit massif éruptif qui, dans la géologie régionale classique, porte le nom de « granite de Bordères ».



De forme elliptique, il couvre une surface d'environ 25 km² et s'étend à la fois sur les feuilles voisines de Luchon et de Luz de la carte géologique de la France au 1/80 000. Il est nettement intrusif au sein de formations dévono-carbonifères qu'il métamorphise fortement sur une distance qui peut atteindre 1000 m à l'affleurement.

Dans cette masse éruptive, J. Caralp distinguait un « granite homogène » et de puissants filons de granite à deux micas (granulite). A. Lacroix ([2]) y décrivit des « passages à des diorites quartzifères » mais son étude porta

surtout sur l'auréole métamorphique. Les travaux de A. Bresson ([3]) et ceux plus récents de M. Clin ([4]) n'ont pas apporté à la description de Caralp des éléments fondamentalement nouveaux en ce qui concerne le « granite » lui-même.

L'étude pétrographique détaillée de la masse intrusive de Bordères m'a permis de mettre en évidence qu'il s'agit non d'un simple massif de granite, mais bien d'un complexe éruptif comprenant des termes allant depuis le granite à deux micas jusqu'au gabbro en passant par toutes les variétés pétrographiques intermédiaires : granite monzonitique, granodiorite, granogabbro, et gabbro quartzique.

Toutes ces roches sont grenues, à grain moyen d'ordre millimétrique. Leurs différentes variétés sont disposées en zones plus ou moins concentriques, d'extension variable, les types pétrographiques les plus acides étant au centre du système et les plus basiques à la périphérie.

Chaque zone passe à la suivante de façon progressive : les limites cartographiques, de ce fait, ne peuvent être qu'approximatives. La nomenclature, basée sur la classification minéralogique classique des roches éruptives, permet de distinguer, *grosso modo*, les six zones suivantes, du centre à la périphérie du massif.

1. Un *granite subalcalin* à deux micas occupe au centre une superficie d'environ 1 km². Riche en quartz xénomorphe, il contient du feldspath alcalin microperthitique et de l'oligoclase (An 10-15). Minéraux accessoires : zircon; tourmaline accidentelle en gros prismes. Localement, la roche montre des taches de cordiérite altérée.

2. Les teneurs en mica blanc et en feldspath alcalin décroissent et l'on passe à une zone de *granite monzonitique* de 300 à 600 m de largeur. Le quartz est toujours abondant. Le feldspath alcalin englobe pœcilitiquement des plagioclases (An 15-35) réalisant ainsi la structure classiquement dite monzonitique. A noter le développement de fuseaux de prehnite entre les clivages de la biotite.

3. La *granodiorite* constitue près de la moitié du massif, dessinant un anneau de 1 à 1,5 km de largeur. Le feldspath alcalin est rare. Le plagioclase, souvent zoné, est de l'andésine (An 30-50). La biotite, renfermant encore de la prehnite, devient rougeâtre dans les faciès les plus basiques. La hornblende verte est présente en faibles quantités. Elle est associée à un peu d'actinote secondaire.

4. Le *granogabbro* ne ceinture pas complètement le massif éruptif. Il constitue une bande semi-circulaire d'environ 300 m de largeur entourant la granodiorite du côté sud-est. Le quartz et le feldspath alcalin sont intergranulaires et peu abondants, parfois associés en édifices micropegmatitiques. Outre la biotite, la roche renferme de la hornblende verte et de l'actinote secondaire, de l'hypersthène et un pyroxène monoclinique.

5. Le *gabbro quartzique* fait suite au granogabbro et forme une bande semi-circulaire de 6 à 700 m de large qui, sauf dans la partie sud-est, confine partout aux formations paléozoïques encaissantes. Dans ces roches, le quartz subsiste, mais il n'y a plus de feldspaths alcalins. Le plagioclase basique (An 50-75), zoné, représente la moitié des minéraux. La biotite prend une teinte rouge vif. Elle est associée à la hornblende verte et aux deux pyroxènes. Les minéraux opaques sont abondants. On trouve de la prehnite non seulement dans la biotite mais aussi dans les plagioclases.

6. Le *gabbro*, enfin, terme le plus basique et le plus externe, constitue une bande de 2 à 3 km de long sur 100 à 400 m de large sur la bordure sud-est du massif. Le quartz est très peu abondant. Le plagioclase basique (An 65-80) représente 60 % du volume de la roche. La biotite et la hornblende sont en régression. L'hypersthène est souvent transformée en bastite, tandis que le pyroxène monoclinique est ouralitisé sur ses bordures.

Les tableaux I et II montrent quelles sont les variations minéralogiques et chimiques quantitatives correspondant à cette succession.

La coexistence, dans un massif unique, de roches acides et de roches basiques, est un phénomène bien connu, en particulier dans les Pyrénées. Depuis A. Lacroix (²), on fait souvent appel, pour expliquer les termes basiques de tels ensembles, à la digestion de sédiments riches en éléments cafémiques par un magma granitique (endomorphisme). Ce processus ne paraît guère pouvoir rendre compte, à lui seul, de la structure annulaire du massif de Bordères.

TABLEAU I.

Analyses moyennes modales.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Quartz	35	29	29	15	14	4
Feldspath alcalin	50	27	15	11	2	–
Plagioclase	–	33	41	43	51	59
Muscovite	6	–	–	–	–	–
Biotite	8	10	13	7	13	6
Pyroboles	–	–	1	23	19	29
Accessoires	1	1	1	1	1	2

1, granite à deux micas; 2, granite monzonitique; 3. granodiorite; 4, granogabbro; 5, gabbro quartzique; 6, gabbro.

TABLEAU II.

Analyses chimiques (P. Blot et A. Nétillard).

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
SiO_2	66,30	68,82	65,32	58,76	52,80	47,92
Al_2O_3	16,90	15,78	15,05	14,71	18,00	18,16
Fe_2O_3	1,21	0,50	0,72	0,29	0,56	0,83
FeO	2,85	2,16	3,23	6,08	7,30	9,10
MgO	1,90	1,00	2,04	4,58	5,30	6,32
CaO	0,34	2,35	3,70	5,82	9,35	9,26
Na_2O	2,50	3,25	2,76	2,17	2,20	1,81
K_2O	4,68	4,17	3,89	3,26	1,40	1,84
P_2O_5	0,26	0,65	0,94	1,14	0,90	0,40
TiO_2	0,62	0,32	0,59	0,88	1,04	1,02
$H_2O(+)$	2,07	1,32	1,40	1,84	1,70	3,05
$H_2O(-)$	0,23	0,27	0,35	0,29	0,30	0,23
	99,86	100,59	100,19	99,77	100,85	99,94

1, granite à deux micas, route de Bordères à Ris; 2, granite monzonitique (route de Bordères à Arréau); 3, granodiorite (versant Est de la vallé du Louron); 4, granogabbro (Bains de Couret); 5, gabbro quartzique (cote 2159, crête de Montious); 6, gabbro (lit de la Neste de Louron).

(*) Séance du 9 juin 1965.

(¹) J. Caralp, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 3e série, 24, 1896, p. 528.

(²) A. Lacroix, *Ibid.*, 4e série, 1, 1900, p. 71.

(³) M. A. Bresson, *Thèse*, Ch. Béranger, Paris, 1903.

(⁴) M. Clin, *Thèse*, Nancy, 1958.

(*Laboratoire de Pétrographie de la Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

PÉTROGRAPHIE. — *Emploi des grenats zonaires comme indicateurs du degré de métamorphisme.* Note (*) de MM. **Pierre de Béthune**, **Pierre Goossens** et **Paul Berger**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La microscopie analytique par émission X, suivant le procédé de Castaing [1], en procédant à des analyses ponctuelles, permet de reconnaître et d'aborder d'une façon méthodique le problème de la structure zonaire des grenats [2]. Nous voulons signaler ici un exemple, reconnu par l'application de ce procédé, d'un grenat zonaire que l'étude microscopique usuelle ne permettait pas de soupçonner. Ce minéral a été recueilli à Zermatt (Valais) (coordonnées : 621,00 et 93,45) dans un calcmicaschiste de la formation des schistes lustrés [3] (tableau I : A).

Les paragenèses observées dans ces roches et les ophiolites avoisinantes nous permettent de restreindre le faciès métamorphique local au sous-faciès *quartz-albite-épidote-biotite* ou à celui à *q.-a.-é.-almandin* [4] (zone à *biotite* et zone à *almandin*). Les observations présentes nous conduisent, ainsi qu'on le verra, malgré la teneur en manganèse du grenat, à exclure la zone à *biotite*. Le faciès métamorphique local est donc celui de la zone à *almandin*.

L'étude au microscope analytique a porté sur un grain de grenat bien formé. Les mesures ont fait l'objet d'un calcul de correction suivant Tong et Philibert. On sait que les mesures ainsi corrigées sont généralement exactes à 5 % relatif près, sauf pour le magnésium dont le pointé reste délicat. On a exprimé en oxydes au tableau I les compositions résultant de la moyenne de tous les pointés (C_a), des pointés les plus voisins du bord gauche du cristal (C_b) et des pointés les plus voisins du centre du cristal (C_c). Les totaux témoignent vraisemblablement de corrections encore imparfaites. Cette remarque n'affecte toutefois pas les différences relatives entre les mesures individuelles qui, comme plusieurs pointés répétitifs l'ont indiqué, sont bien reproductibles.

Les pointés individuels, corrigés, ont été reportés suivant les ordonnées de la figure, dans laquelle l'abscisse représente la distance mesurée le long d'un diamètre de la section étudiée, suivant lequel ils s'alignent, sauf pour le point central pour lequel on a recherché le maximum en manganèse et la teneur correspondante en fer. On remarquera que depuis le centre du profil, la teneur en manganèse diminue régulièrement vers les bords (on peut supposer qu'au centre même du cristal elle dépasse quelque peu le maximum observé : 8,7 % Mn, soit 11,2 % MnO). La teneur en fer diminue au contraire fortement vers le centre. Les variations antithétiques du fer et du manganèse permettent de séparer assez exactement

TABLEAU I.

	A.	B.	C_a.	C_b.	C_c.	D.
SiO_2	30,65	–	39,8	38,4	41,2	–
TiO_2	0,35	–	Traces	n. d.	n. d.	–
Al_2O_3	6,18	–	18,7	18,7	18,7	–
Fe_2O_3	0,42	5,43	5,6 (*)	7,8 (*)	3,7 (*)	–
FeO	1,70	22,55	23,4 (*)	25,6 (*)	15,2 (*)	–
MnO	0,10	3,41	4,3	0,5	11,2	–
MgO	1,65	2,36	6,2	9,3	1,7	4,5
CaO	30,64	6,77	6,0	4,9	7,0	50,7
Na_2O	0,29	–	–	–	–	–
K_2O	1,17	–	–	–	–	–
H_2O (+)	1,73	–	–	–	–	–
H_2O (–)	0,07	–	–	–	–	–
CO_2	24,72	–	–	–	–	44,8
P_2O_5	0,06	–	–	–	–	–
Cr_2O_3	n. d.	–	Traces	n. d.	n. d.	–
Total	99,80	–	104,0	105,9	98,7	100,0

A. *Calcmicaschiste à grenats*, Schwarzsee, Zermatt (Valais).

Analyste : Ledent, Laboratoire de Recherches chimiques, Ministère de l'Agriculture, Tervuren, (Belgique).

Mode pondéral : 42 % de calcite magnésienne (analyse D); 37 % de quartz, 13 % de micas incolores (muscovite et phlogopite), 3 % de grenat (analyse partielle B), 2 % d'épidote-clinozoïsite et 3 % d'opaques, de chlorite et de sphène (moyenne de deux lames minces, 5 000 points comptés, P. Goossens).

B. *Grenat* de la roche A.

Séparation (par magnétisme, densité et triage au binoculaire) et analyse partielle : P. Goossens

C_a. *Grenat* de la roche A.

Analyse globale virtuelle calculée à partir des moyennes des pointés sous la microsonde C. A. M. E. C. A. du C. N. R. M. (Val Benoit, Liège, Belgique).

Opérateur et corrections : P. Berger.

* Fe_2O_3/FeO comme dans B.

C_b. *Grenat* de la roche A.

Composition ponctuelle au bord gauche; * Fe_2O_3/FeO calculé de manière à rapprocher, dans la formule du grenat, le groupe $AlFe'''$ de la valeur théorique : 4 (pour O = 24).

C_c. *Grenat* de la roche A.

Composition ponctuelle au centre; * Fe_2O_3/FeO comme dans B.

D. *Calcite* de la roche A.

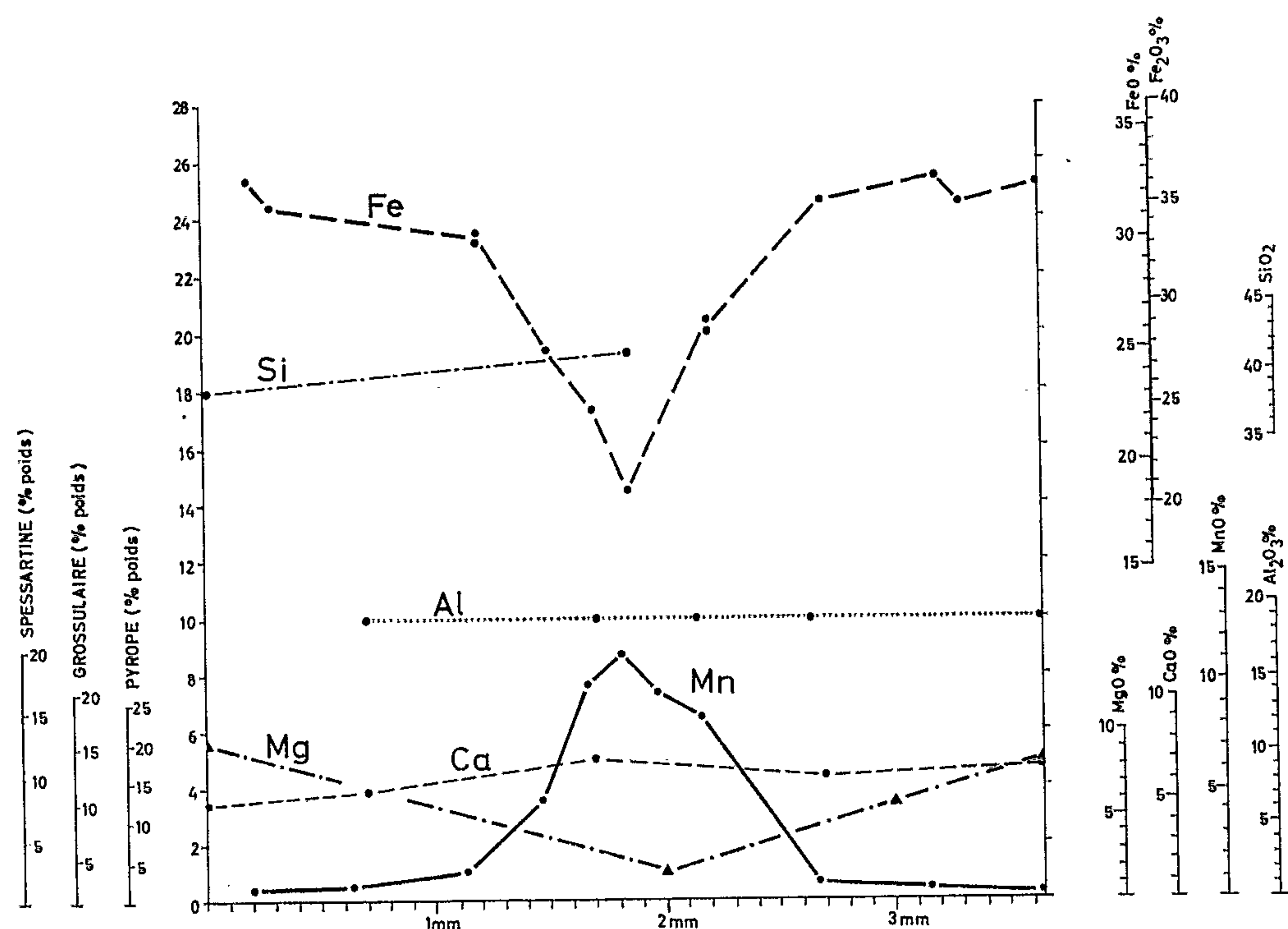
Analyse au complexon III, Laboratoire du Professeur Kaisin (Louvain, Belgique). $CaCO_3$, 90,6 %; $MgCO_3$, 9,4 %.

ce noyau central manganésifère, de la couronne périphérique dans laquelle la teneur en fer n'augmente plus qu'assez lentement vers l'extérieur. La teneur en magnésium paraît varier dans le même sens.

L'intérêt de ces observations au point de vue minéralogique est de suggérer, dans ce type de roches, une plus grande incompatibilité entre les teneurs en manganèse et en magnésium des grenats, que celle qui est généralement admise sur la base d'analyses globales. Les limites de remplacement isomorphique sont peut-être plus restreintes qu'on ne le croit. Les analyses ponctuelles par microsonde de Castaing permettront de fixer ce point lorsqu'on aura pu les multiplier.

Ces observations permettent ensuite, au point de vue pétrologique, de préciser les étapes et le mécanisme du métamorphisme progressif.

On sait en effet que le grenat n'apparaît en général qu'au niveau de la zone à almandin (mésozone médiane), sauf lorsque la roche est manganésifère auquel cas un grenat spessartinifère peut apparaître dès la zone à chlorite (épizone). Apparemment le noyau central de notre grenat représente la partie du cristal, développée dans les zones à chlorite et à biotite, dans laquelle s'est concentrée la majeure partie du manganèse contenu originellement dans la roche. La roche se conduit désormais



Dosages par microémission X dans un grenat de Zermatt.

En ordonnées : les teneurs corrigées pour l'absorption et l'effet de nombre atomique, pour les divers éléments, en pour-cent métal, avec échelles de correspondance en oxydes et échelles de correspondance en pour-cent pondéraux des termes extrêmes.

En abscisses : la distance suivant une ligne quasi diamétrale mesurée depuis le bord gauche du grenat.

comme si elle était quasiment dépourvue de manganèse, aussi la couronne d'almandin, qui entoure le noyau spessartinifère répond aux conditions thermodynamiques résultant de la pénétration de la roche dans la zone à almandin, lors de la progression du métamorphisme. Il est évident que c'est la composition de la zone périphérique du cristal qui est typomorphe, dans ce cas l'almandin, et ceci nonobstant la teneur appréciable en manganèse de l'analyse globale (B). La seule teneur en manganèse dans une analyse globale ne suffit donc pas pour fixer un faciès local au-dessus de l'isograde de l'almandin. On remarquera au surplus que cette zone

périphérique du grenat contient déjà une teneur notable en pyrope, laquelle est toutefois masquée dans la composition globale. Ceci indique que la fixation du magnésium dans le grenat débute nettement dans la zone à almandin.

La mesure de la composition ponctuelle des grenats par microscopie analytique va permettre de déterminer la sensibilité de ce minéral aux conditions géophysicochimiques de la recristallisation et de préciser son rôle comme indicateur du degré de métamorphisme (5).

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) R. CASTAING, *Thèse* (1951), Publication n° 55 de l'O.N.E.R.A.; P. DE BÉTHUNE, *La microscopie analytique* (*Rev. Questions scientifiques*, 20 octobre 1962, p. 511-540).

(2) Les grenats zonaires assez grands pour être analysés par les méthodes courantes sont assez exceptionnels; *voir* : S. B. LEVIN, *Geol. Soc. America, Bull.*, 61, 1950, p. 519-565 [par exemple, p. 535 et *planche* 2, *fig.* 1, le grenat de 19 pouces (48 cm)]; S. KÔZU, K. OMORI et K. YAGI, *Proc. Japan Acad.*, 36, 1960, p. 136-140.

(3) P. BEARTH, *Geologischer Atlas der Schweiz*, 1/25 000, *Blatt* 535, Zermatt, 1953.

(4) TURNER et VERHOOGEN, *Igneous and Metamorphic Petrology*, New York, 2e éd., 1960, p. 537 et 539. La présence générale de chlorite et l'occurrence sporadique du chloritoïde, dans la région de Zermatt, nous portent à exclure le sous-faciès « à staurolite » de ces auteurs.

(5) Ce travail a été facilité par la F. N. R. S., l'I. R. S. I. A., le C. N. R. M. et MM. Castagne, Coheur, de Cuyper et Kaisin.

(*Laboratoire de Pétrographie, Université Catholique de Louvain, 6, rue Saint-Michel, Louvain, Belgique et Laboratoire de Géologie appliquée, Université de Liège, 45, avenue des Tilleuls, Val Benoit, Liège, Belgique.*)

STRATIGRAPHIE. — *Observations nouvelles sur le Miocène du bassin d'Avignon.* Note (*) de M. **Gérard Demarcq**, présentée par M. Pierre Pruvost.

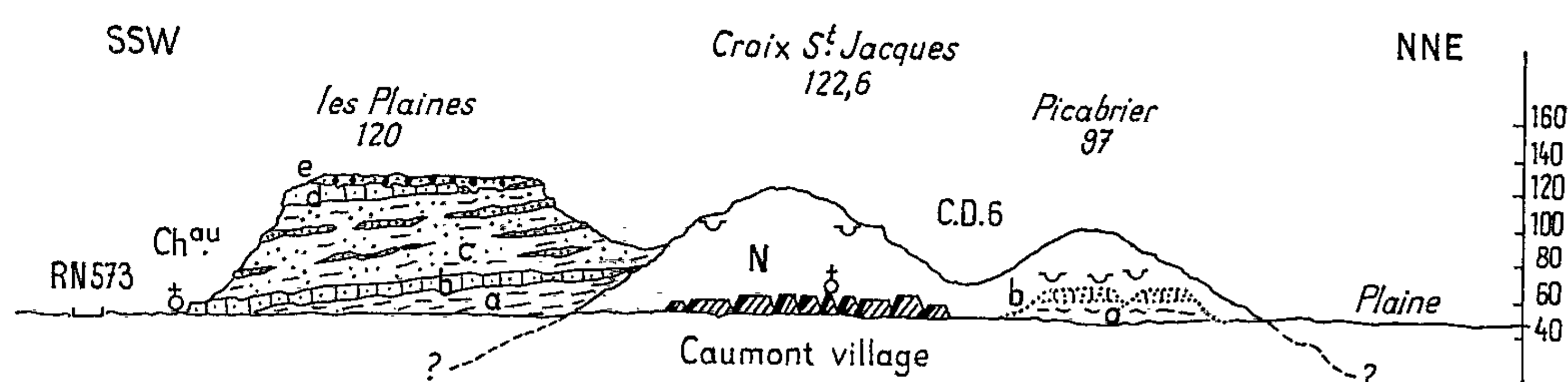
La mer miocène transgressive s'étend largement au Burdigalien et à l'Helvétien dans le bassin d'Avignon-Carpentras, partie méridionale du sillon péri-alpin. On a déjà montré [(1), (2)] combien cette région, de la Camargue jusqu'au secteur de Vaison-la-Romaine et Entrechaux, est en réalité complexe dans le détail. Les longues périodes d'émersion anté-miocènes se sont accompagnées d'un jeu d'érosions multiples et de mouvements tectoniques divers. C'est ainsi un domaine lithologiquement et structuralement hétérogène que la mer miocène recouvre. Ces irrégularités conditionnent à leur tour les caractères de la sédimentation au Burdigalien et à l'Helvétien inférieur.

Ainsi le bassin miocène d'Avignon est parsemé de plusieurs hauts-fonds et hautes plates-formes constitués par les calcaires compacts du Crétacé inférieur (Hauterivien, Barrémien, Urgonien). Ces calcaires sont ici de lithologie comparable. L'individualisation des paléoreliefs est essentiellement d'origine tectonique (cassures et effondrements). Dans sa phase majeure, cette tectonique est probablement d'âge éocène supérieur : des lambeaux de calcaires lacustres subsistent sur ces plates-formes et les chénaux d'effondrement sont remplis à partir du Sud d'Aramon par un Oligocène épais. Mais il y a eu aussi de puissants creusements hydrographiques anté-miocènes. Citons ainsi les plates-formes du plateau d'Aramon-Angles-Villeneuve, de la Montagnette, de Sauveterre, de Châteauneuf-du-Pape, du Luberon occidental; les hauts-fonds de Vedène, du Mont de Vergues, de Noves et Châteaurenard, de Caumont, de Thouzon, du Mont-Saint-Jacques-de-Cavaillon, d'Albaron-sous-la-Camargue etc. Dans ce contexte, le secteur de Caumont mérite de retenir particulièrement l'attention pour la répartition des faciès du Miocène autour du relief crétacé ainsi que pour la succession stratigraphique fossilifère de ses assises.

Le site géologique de Caumont est centré sur un paléorelief de calcaires barrémiens, constituant, au Nord du village, une colline d'une superficie d'environ 1,5 km². Son sommet domine jusqu'à plus de 90 m le niveau de la plaine alluviale, elle-même établie sur les formations miocènes. C'est dire l'importance topographique que ce relief pouvait présenter au sein de la mer miocène. Les relevés cartographiques de détail montrent qu'aucun accident post-miocène n'a affecté ensuite l'ensemble de cette structure.

Le contact du Miocène contre le paléorelief crétacé s'observe en plusieurs points. Le plus spectaculaire se situe au Nord-Est du village, au

pied de la colline Picabrier. Il s'étend sur près de 200 m de long d'Ouest en Est. Les bancs calcaires crétacés sont arasés soit suivant leur pendage soit en le recoupant, montrant une topographie variée dans le détail, mais dont la pente peut dépasser 30°. Des portions sont plus ou moins verdies par la glauconie et la chlorite, d'autres encroûtées d'une fine carapace brunâtre ferrugineuse. Les perforations par les lithophages sont fréquentes : niches d'oursins de 5 à 8 cm de large, trous de pholages de la taille d'un doigt, perforations plus petites dues soit à des éponges comme *Clionia* ou à des annélides comme *Polydora*. De nombreux cailloux verdis parsèment le contact; peu ou pas roulés, ils sont constitués de calcaires ou de silex provenant du relief crétacé lui-même; leur taille varie du centimètre jusqu'à 30 ou 40 cm.



Coupe perspective des assises miocènes auprès du paléorelief crétacé de Caumont (Vaucluse).

e, glaise à quartzites (Villafranchien); *d*, grès sommitaux à Bryozoaires (8 m); *c*, sables marno-molassiques (54 m); *b*, grès inférieurs à dents (2 à 4 m); *a*, marnes bleues sur 20 m, avec galets de base et lambeau de molasse calcaire; N, paléorelief de calcaires du Crétacé inférieur.

Récemment, on a pu observer (J. Ulysse), dans une sorte d'anfractuosité du rocher crétacé, un minuscule placage résiduel de molasse calcaire, de teinte beige très claire, fossilifère. Il s'agit là d'un lambeau de Burdigalien sous son faciès classique, tel qu'on en trouve, plaqué sur ou contre d'autres paléoreliefs à Vedène, à Villeneuve, près de Mollans etc. Les fossiles récoltés ici sont plus ou moins fragmentaires; néanmoins j'ai reconnu : *Pecten subbenedictus* Font., *Chlamys gentoni* Font., *Ch. scabrella* Lmk adultes et jeunes, ainsi qu'une forme voisine à rapporter à *Ch. macrotis* Sow., *Ostrea frundosa* de S., moules internes de *Meretrix* et *Lucina*, ainsi que de *Trivia*, bryozoaires du groupe des Celléporidés, radioles de *Cidaris avenionensis* Desm., balanes.

Sinon, ce sont les galets verdis, ceux-là mêmes décrits plus haut, qui inaugurent la sédimentation du Miocène. Ils sont emballés dans les 40 premiers centimètres d'une argile marno-sableuse gris bleuté, plus ou moins micacée, qui constitue le sédiment le plus caractéristique de la transgression miocène de la région. Ce faciès d'envasement est comparable,

lithologiquement, au faciès « Schlier » des géologues autrichiens. S'adossant en biseau contre la pente du paléorelief crétacé, il représente compréhensivement la majeure partie du Burdigalien et la base de l'Helvétien. On les a dénommées « marnes bleues de Caumont », ici en leur localité type. Elles sont très fossilifères. Leur faune constitue l'association paléontologique la plus représentative du « Schlier » miocène du bassin rhodanien. Une étude monographique en sera donnée prochainement.

Ces marnes bleues sont visibles sur une vingtaine de mètres, leur épaisseur allant jusqu'à être nulle contre le paléorelief mais pouvant dépasser 200 m sous la plaine alluviale. Elles forment la base des coteaux entre Caumont et l'ancienne abbaye de Bompas. On les retrouve sur la pente des collines vers Morières, Châteauneuf-de-Gadagne, Jonquerettes. On les suit jusqu'à Saint-Saturnin et Vedène, secteur où elles sont exploitées dans de grandes carrières.

A leur partie supérieure, on note un enrichissement progressif en fraction sableuse; J. Granier y a récolté *Gryphæa gryphoides* Schlot. et *Chlamys opercularis* L. On passe en quelques mètres à des sables marneux jaunâtres, devenant à leur tour des grès molassiques grisâtres, épais de 2 à 4 m. On observe ces grès à la base de la colline Picabrier, à l'altitude d'environ 65 m, puis au Nord-Ouest et à l'Ouest du village en direction de Bompas, où ils s'abaissent jusqu'au niveau de la R. N. 573 à l'altitude de 45 m (léger pendage vers le Sud-Ouest). Par ailleurs, du fait de la pente de sédimentation, ces grès arrivent en biseau jusqu'au contact du Crétacé. Ils sont fossilifères (gisement de Bompas) : *Chlamys multistriata* Poli, *Ch. opercularis* L., moules internes de gastéropodes, radioles de *Cidaris avenionensis* Desm., bryozoaires, balanes, et surtout une riche faune de dents de poissons (au moins 18 espèces) en partie déjà décrite par Joleaud ([3]); son étude est reprise actuellement par J. Granier, au musée Requien d'Avignon, d'après ses récoltes personnelles.

Au-dessus de ces « grès inférieurs » reposent une bonne cinquantaine de mètres de sables marneux à bancs molassiques peu fossilifères, formant les pentes assez raides de la colline dite des Plaines, bien visibles en particulier au-dessus de l'abbaye de Bompas. La série miocène, érodée, se termine par quelque 8 m de grès molassiques « supérieurs », livrant des débris de pectinidés et d'huîtres mais surtout de nombreux bryozoaires (thèses en cours au Laboratoire de Géologie de Lyon). Ce sont les « grès du Comtat », équivalent des grès de Suze du bassin de Valréas. Ces grès et les sables marneux sous-jacents sont, dans l'échelle stratigraphique actuelle du Miocène rhodanien, à paralléliser avec l'Helvétien inférieur proprement dit. Joleaud ([3]) superposait directement dans sa coupe le grès grisâtre à dents de poissons et le grès supérieur à bryozoaires; il considérait en plus ce dernier comme éboulé au niveau du premier.

La présente étude complète ainsi d'une manière précieuse les connaissances les plus récentes sur la stratigraphie, le mode de sédimentation et

la paléontologie du Miocène du bassin du Rhône méridional. Elle confirme l'ancienneté de la structure de cette région, où seule la seconde phase de plissement des Alpilles est venue apporter une touche nouvelle.

(*) Séance du 31 mai 1965.

(1) G. DEMARCQ, *Essai stratigraphique sur le Miocène des bassins de Carpentras, d'Avignon et de Camargue.* [*Annales Hébert et Haug* (Trav. Lab. Géol. Fac. Sc. Paris), 9, 1959, p. 91-104.]

(2) G. DEMARCQ, *Étude stratigraphique du Miocène rhodanien* (*Thèse*, Paris, 1962, n° 4 723, I, II).

(3) L. JOLEAUD, *Géologie et paléontologie de la plaine du Comtat et de ses abords*, Extr. *Mem. Acad. Vaucluse*, fasc. 1, 1905-1907, Seguin, Avignon.

(*Département des Sciences de la Terre,*
Faculté des Sciences,
86, *rue Pasteur, Lyon,* 7e.)

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Sur l'aimantation des laves de l'Aubrac.* Note (*) de MM. **Félix Colin** et **Alexandre Roche**, transmise par M. Charles Maurain.

Une étude paléomagnétique étendue à l'ensemble de l'Aubrac montre que ce massif est essentiellement constitué de laves dont l'aimantation est de sens opposé à celui du champ magnétique terrestre actuel. Un petit nombre de coulées présentent des aimantations de sens conforme à celui du champ actuel. La signification de ces diverses aimantations est discutée.

Trois cents échantillons orientés appartenant à 150 coulées ou dykes, généralement basaltiques, répartis sur l'ensemble du massif de l'Aubrac ont été récoltés par l'un de nous.

Les prélèvements ont été systématiquement exécutés suivant quatre coupes orientées du Nord-Est au Sud-Ouest, échelonnées selon l'axe du massif. Ce sont, depuis le Nord-Ouest jusqu'au Sud-Est : la coupe de Gabriac-Peyrargues, la coupe des Truques d'Aubrac, la coupe d'Aubrac et la coupe du Mailhebiau. Dans chacune des coupes l'étagement des coulées permet d'établir leur succession chronologique. Pour relier entre elles les coupes, des échantillons ont été récoltés en des emplacements intermédiaires.

Dans les coupes d'Aubrac et du Mailhebiau, on a noté la présence d'une seule coulée de sens magnétique normal (conforme au sens du champ terrestre actuel) intercalée entre deux séries de coulées de sens magnétique renversé.

Dans la coupe des Truques d'Aubrac les coulées sont également de sens renversé à l'exception de deux coulées vers le sommet.

Dans la coupe de Gabriac-Peyrargues, un niveau à aimantation de sens normal comprenant plusieurs coulées, est intercalé entre une coulée à aimantation de sens renversé à la base et deux coulées à aimantation de sens renversé au sommet.

Les échantillons recueillis ont été examinés au Laboratoire de l'Institut de Physique du Globe de Strasbourg.

On a mesuré leur susceptibilité et leur aimantation rémanente naturelle. Leur stabilité magnétique a été contrôlée. Des désaimantations progressives ont été exécutées, soit par action de champs alternatifs, soit par chauffages en atmosphère d'azote suivis de refroidissements en champ nul.

Les résultats sont les suivants :

Le coefficient d'aimantation χ des laves a une valeur moyenne de $900 . 10^{-6}$ C. G. S. Il peut varier selon les coulées de 50 à $2\,800 . 10^{-6}$ C. G. S.

L'aimantation rémanente naturelle spécifique σ a une valeur moyenne de $2{,}45 \cdot 10^{-3}$ C. G. S. Elle peut varier, selon les coulées, de 0,05 à $50 \cdot 10^{-3}$ C. G. S.

Après application du test d'E. Thellier (1), la proportion des échantillons magnétiquement instables a été trouvée égale à 70 %.

Les directions des vecteurs représentant l'aimantation naturelle des divers échantillons sont très dispersées. On peut les ranger en quatre groupes :

a. pour 40 % environ des échantillons, ces directions s'écartent de moins de 30° de la direction du champ terrestre actuel avec un sens opposé à celui-ci. Les aimantations correspondantes sont stables ou faiblement instables;

b. pour 10 % environ des échantillons les directions sont analogues aux précédentes, mais avec un sens conforme au champ terrestre actuel. Les aimantations correspondantes sont stables ou faiblement instables;

c. pour 40 % environ des échantillons, les directions sont intermédiaires. Les aimantations correspondantes sont instables; elles semblent correspondre à la résultante d'une aimantation originelle de sens opposé au champ terrestre actuel et d'une aimantation visqueuse acquise sous l'action de ce champ;

d. pour 10 % environ des échantillons, les aimantations, de directions quelconques, sont stables et se distinguent par leurs fortes intensités $5 \cdot 10^{-3} < \sigma < 50 \cdot 10^{-3}$ C. G. S.

Les plus fortes intensités sont toujours associées à de faibles inclinaisons du vecteur aimantation.

L'étude magnétique fait apparaître quelques différences entre les groupes.

1. *Désaimantation par action d'un champ alternatif* (2) :

Échantillons.	Intensité en œrsteds du champ appliqué.	Fraction résiduelle moyenne de l'aimantation initiale.
Groupe *a*..................	200	0,75
» *b*..................	200	0,25
» *c*..................	200	0,05

La courbe de désaimantation est de type conforme à celui d'une aimantation thermorémanente pour les échantillons des groupes *a* et *b*. Elle est d'un type conforme à celui d'une aimantation rémanente isotherme pour le groupe *d*. On doit donc attribuer dans ce dernier cas l'aimantation à l'action de la foudre.

2. *Désaimantation par élévation progressive de la température.* — Elle a été exécutée pour six échantillons du groupe *a* et six échantillons du groupe *b*. L'aimantation rémanente naturelle disparaît à une température comprise entre 500 et 600° pour quatre échantillons du groupe *a*. Elle disparaît à une température inférieure à 300° pour tous les échantillons du groupe *b* et deux échantillons du groupe *a*.

Le refroidissement des échantillons dans le champ terrestre au laboratoire, après chauffage à 700°C, crée une aimantation thermorémanente dont l'intensité, comparable à l'intensité de l'aimantation naturelle pour les échantillons du groupe *a*, est de 5 à 7 fois plus forte que l'intensité de l'aimantation naturelle pour les échantillons du groupe *b*.

Du point de vue minéralogique, aucune différence nette n'a pu être mise en évidence entre les groupes *a* et *b*. L'étude à la microsonde de Castaing [3] a montré l'existence de trois types d'oxydes de fer-titane avec des teneurs moyennes en titane respectivement égales à 30, 15, et 5 %.

Ces trois types se présentent en plages tantôt associées, tantôt séparées. Il n'apparaît pas de corrélation entre leur association ou leur séparation et le caractère normal ou renversé de l'aimantation.

Conclusion. — Les résultats obtenus dans l'étude des laves à aimantation de sens renversé montrent que leur aimantation naturelle est une aimantation thermorémanente à température de Curie élevée. On doit supposer que ces laves se sont mises en place dans un champ magnétique dont le sens était opposé à celui du champ terrestre actuel.

Les particularités observées au cours de l'étude magnétique des laves à aimantation de sens normal conduisent à ne pas exclure absolument pour ces laves la possibilité de l'intervention d'un mécanisme d'auto-inversion de l'aimantation.

S'il en était ainsi, les éruptions de l'Aubrac se rattacheraient uniquement à des périodes de l'histoire de la terre où le champ magnétique était inversé, éventuellement à une seule période qui pourrait correspondre au Villafranchien [4].

Dans le cas contraire où les mécanismes d'auto-inversion n'auraient pas joué, la succession chronologique : Renversée, Normale, Renversée qu'on retrouve dans les différentes coupes (sauf celle des Truques où le terme supérieur manque), suggère l'existence d'éruptions au cours de trois intervalles paléomagnétiques au minimum.

Deux hypothèses peuvent alors être envisagées :

a. Nous pouvons supposer que l'ensemble des coulées de l'Aubrac correspond bien au Villafranchien, c'est-à-dire à la dernière période d'inversion géomagnétique (période Matuyama); les quelques coulées à aimantation de sens normal seraient représentatives du court épisode observé en Afrique et en Amérique au sein de cette période et au cours duquel le champ terrestre paraît avoir sa polarité actuelle [5].

b. Nous pouvons au contraire émettre l'hypothèse que les coulées de sens normal sont les témoins d'une véritable période paléomagnétique, ce qui reculerait dans le passé l'apparition de foyers volcaniques en Aubrac dont l'activité se serait étagée au cours de Pliocène et du Villafranchien.

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) E. THELLIER, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 876.

(2) E. THELLIER et F. RIMBERT, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1404.

(3) F. COLIN et P. POYET, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, fasc. 1, 1965, p. 8.

(4) P. MARTY, *C. R. et Bull. Soc. géol. Fr.*, 5e série, 1, 1931, p. 177-188.

(5) A. COX, R. R. DOELL et G. BRENT-DALRYMPLE, *Science*, 144, n° 3626, 1964, p. 1537-1543.

(*Institut de Physique du Globe*
38, *boulevard d'Anvers, Strasbourg.*)

MÉTÉOROLOGIE. — *Précipitation artificielle d'un nuage orographique stationnaire.* Note (*) de MM. **Pierre Cachera** et **Pierre Mace**, transmise par M. Léopold Escande.

Dans une Note antérieure [1] l'un de nous avait proposé l'utilisation des nuages orographiques stationnaires pour des recherches sur la pluie provoquée. L'objet de la présente Note est de rendre compte des circonstances d'une expérience réussie.

Depuis 1961 le programme de recherche proposé a été concrétisé par l'organisation de campagnes d'études ayant eu lieu chaque année en janvier et en février dans la région du Mont Ventoux.

En 1962, l'utilisation de générateurs de fumées d'iodure d'argent installés au sol nous avaient permis de constater que l'efficacité pratique de ces germes ne commençait pas au seuil de température de — 4°C comme l'indiquait une abondante documentation.

A partir de 1963, le montage simultané de générateurs d'iodure d'argent et de générateurs de neige carbonique à bord d'avions nous a permis de comparer deux façons de faire cesser la surfusion des éléments liquides constituant un nuage naturel : l'action épitaxique et l'action frigorigène.

Nous nous attacherons à décrire particulièrement l'expérience du 15 février 1965 car en raison des très basses températures rencontrées, nous avons obtenu ce jour-là, pour la première fois avec l'iodure d'argent, une précipitation de neige jusqu'au sol en régime stationnaire.

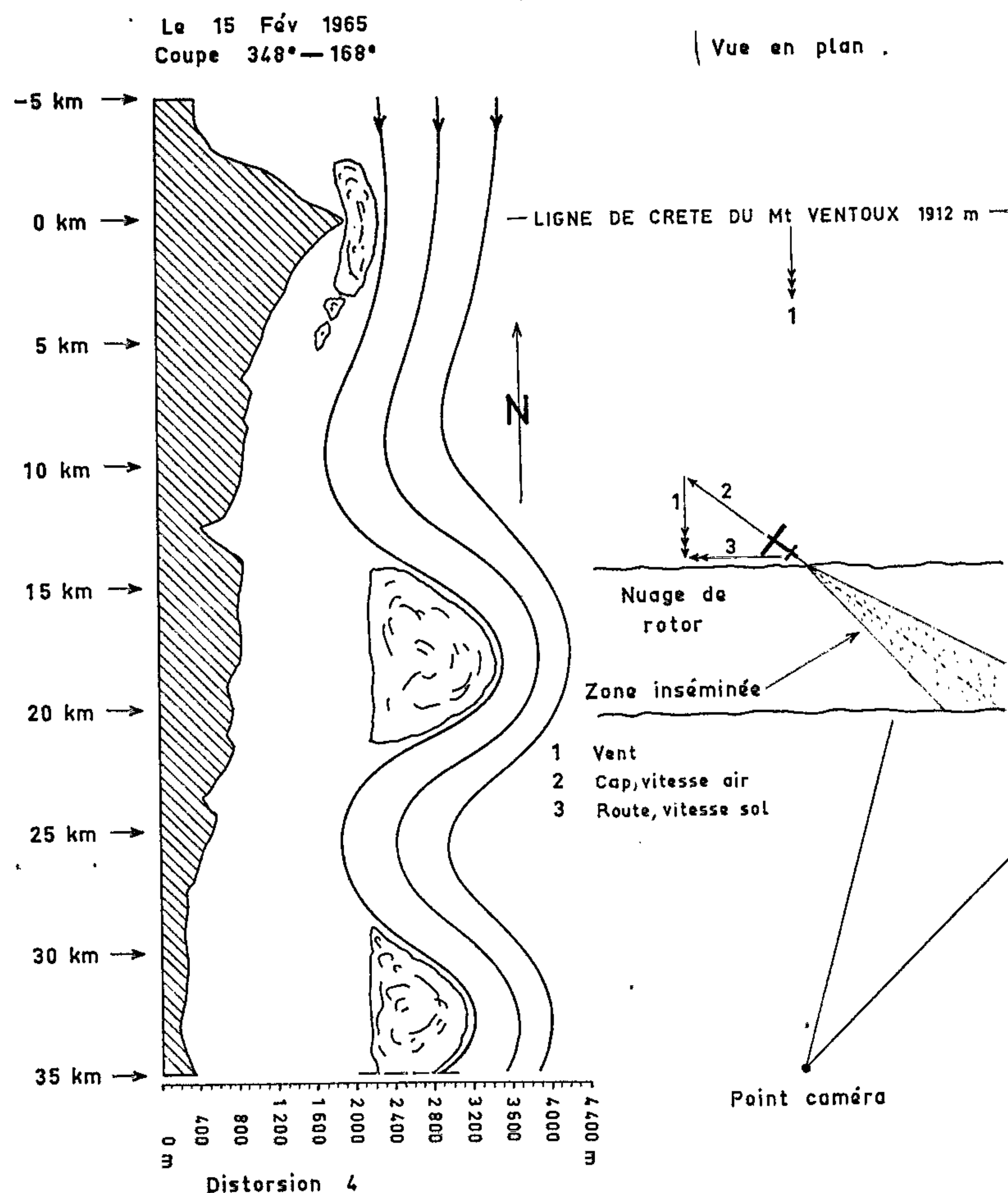
Un anticyclone 1037 mb situé au large de la Cornouaille faisait circuler de la mer du Nord à la Méditerranée un flux d'air humide et très froid. A partir de 16 h un écoulement stationnaire ondulatoire dû au Mont Ventoux s'est trouvé matérialisé par un nuage de chapeau coiffant la crête et par deux bandes de nuages de rotor correspondant aux ressauts primaire et secondaire.

Avant, pendant et après les expériences, l'écoulement a été remarquablement permanent, ainsi que l'ont attesté les matérialisations nuageuses : la longueur d'onde en particulier n'a pas varié. Les éléments météorologiques enregistrés ou relevés à la station du Mont Ventoux (1912 m) n'ont en effet eu que des fluctuations négligeables autour des valeurs moyennes suivantes :

Vent du 360 : 30 m/s; température : — 12°C.

A partir de 17 h 35 m la station s'est trouvée dans le brouillard surfondu du nuage de chapeau et le niveau de condensation du filet d'air particulier passant à la crête du Mont Ventoux était un peu inférieur à 1900 m ($\theta'_w = 0°C$; $r = 1,9$ g/kg).

A l'aval de la montagne la puissante homogénéisation turbulente amenait dans la région du premier ressaut une masse d'air dont le niveau de condensation bien défini était à 2 200 m avec une température de — 13°C ($\theta'_w = + 0{,}7$°C; $r = 1{,}8$ g/kg).



Dynamique de l'insémination.

Le sommet du nuage de rotor était à 3 500 m avec une température de — 23°C, 0,9 g/kg d'eau en phase vapeur et 0,9 g/kg d'eau en phase liquide surfondue.

L'avion a émis juste sous la base et du côté au vent de la bande de nuage du premier rotor où un courant ascendant moyen de 5 m/s alimentait de façon permanente le processus de condensation. L'émission de neige carbonique a commencé à 17 h 24 m du côté Est et s'est terminée à 17 h 29m du côté Ouest. Pour l'observateur et la caméra de contrôle située au Sud de la bande nuageuse, le début du Virga est apparu à droite à 17 h 30 m, soit 6 mn pour qu'une particule traverse le nuage stationnaire en étant

emportée par le vent. Puis le Virga s'est déroulé de droite à gauche, c'est-à-dire d'Est en Ouest, matérialisant le long du bord de fuite le trajet vers l'Ouest que l'avion avait suivi 6 mn auparavant le long du bord d'attaque. Le contrôle par film accéléré atteste le caractère artificiel absolument certain du Virga obtenu. Certaines fines particules de glace ont été aspirées par le deuxième rotor qui a, à son tour, donné un Virga à partir de 17 h 41 m, alors que le phénomène était terminé dans le premier rotor.

Puis, à partir de 17 h 56 m, nous avons dans les mêmes conditions commencé l'insémination à l'iodure d'argent. La précipitation a été visible à partir de 18 h 05 m à droite de la bande et s'est développée et se déplaçant comme l'avion vers l'Ouest.

Entre 18 h 10 m et 18 h 18 m une petite partie de la neige produite a atteint le sol à 700 m d'altitude, la plus grosse partie ayant été sublimée au cours des 1500 m de descente.

En conclusion :

— Nous confirmons l'intérêt que présentent les nuages orographiques stationnaires en tant que « nuage-laboratoire » servant de banc d'essai pour les produits utilisés dans l'espoir de provoquer des précipitations.

— Nous constatons que dans les conditions d'un nuage naturel l'iodure d'argent a bien une action glacigène lorsqu'on l'introduit directement dans une zone de nuage où la température est très basse.

— Cette expérience réussie n'est donc qu'une petite étape dans nos recherches. Sa seule nouveauté est la rigueur du contrôle puisqu'une tranche du nuage stationnaire revenant à son état initial sans précipitation après le passage des produits nous pouvons affirmer que *le* nuage n'aurait pas donné de neige sans notre intervention.

(*) Séance du 14 juin 1965.
(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3476.

(*Centre de Recherches et d'Essais,*
6, *quai Watier, Châtou, Seine-et-Oise.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur les structures cytoplasmiques dans les grains de pollen de* Lobelia erinus (*L.*). Note (*) de M. **Jean Dexheimer**, transmise par M. Louis Emberger.

Cette Note met en évidence une amylogenèse d'un type particulier dans les grains de pollen immatures, puis une amylolyse précédant la maturation. Simultanément, des transformations structurales au niveau du noyau végétatif, du réticulum endoplasmique et des éléments golgiens interviennent dans les parties végétatives, tandis que le noyau reproducteur s'isole dans un territoire limité par une membrane.

Les grains de pollen ont été peu étudiés en microscopie électronique; les travaux publiés sur le cytoplasme des grains et des tubes de germination donnent une idée des ultrastructures chez certaines espèces, mais n'insistent pas sur les transformations intervenant au cours de la maturation et de la germination (1).

Cette Note a pour objet la description des ultrastructures dans les grains de pollen encore immatures, puis mûrs chez *Lobelia erinus* L.

L'étude a pour point de départ le grain encore immature (anthères non déhiscentes dans le bouton floral vert), à l'intérieur duquel les deux noyaux, végétatif et reproducteur, viennent d'être isolés par division du noyau de la microspore. Le cytoplasme est alors rempli d'un amidon formé de grains minuscules, colorés en acajou par le réactif iodo-ioduré et ne présentant pas le phénomène de la croix noire.

Le contenu du grain à ce stade présente les caractères suivants :

Les grains d'amidon sont distribués en amas mûriformes dans des amyloplastes; chacun de ceux-ci élabore un nombre de grains très variable, parfois très élevé (*fig.* 1 et 3).

Le chondriome est représenté par des mitochondries pourvues d'un système de crêtes de densité moyenne (*fig.* 1, 2 et 4).

Le réticulum endoplasmique, peu développé, est sous forme de fines travées simples ou anastomosées, souvent enroulées autour des amyloplastes ou des globules lipidiques (*fig.* 1, 2 et 4).

Les dictyosomes sont formés de saccules bourgeonnant de petites vésicules sphériques qui se dispersent dans le cytoplasme (*fig.* 1 et 2).

Le noyau végétatif, lobé, est limité par une double membrane abondamment perforée (*fig.* 4).

Autour du noyau reproducteur apparaît une membrane ébauchée, comme toutes les membranes pectiques (2), par l'alignement de vésicules à contenu clair; cette membrane complètement transparente aux électrons, épaisse de 0,2 μ environ, isole désormais le noyau reproducteur dans un cytoplasme séparé (*fig.* 5 et 7).

La maturation du grain, dont l'achèvement coïncide avec la déhiscence des anthères, est marquée par des transformations structurales définies. Le grain mûr peut alors supporter sans amoindrissement de son pouvoir germinatif un bain de 5 jours dans l'azote liquide ([3]).

Dans la cellule reproductrice, désormais limitée par une membrane relativement épaisse, le cytoplasme offre des images très différentes de celles qu'on observe dans la partie végétative du grain; quelques mitochondries à crêtes petites et peu nombreuses, un réticulum endoplasmique peu développé, des plastes, des dictyosomes très réduits aussi et ne bourgeonnant pas, sont épars dans l'hyaloplasme (*fig.* 7).

La partie végétative du grain offre des images très différentes.

Le noyau végétatif présente un contour irrégulièrement et profondément lobé (*fig.* 5); ces formes compliquées sont dues, sans doute, à un mouvement propre du noyau car le cytoplasme, dans le grain de pollen mûr, est strictement immobile.

L'amidon disparaît. On observe alors des leucoplastes dont la double membrane externe entoure un stroma sans structure ou ne contenant qu'une ou deux doubles membranes (*fig.* 6).

De grands changements marquent l'appareil réticulaire et les dictyosomes. Les travées de l'appareil réticulaire, fortement dilatées, sont dispersées dans le cytoplasme et enroulées autour des plastes. Dans l'étroit espace compris entre la cellule génératrice et le noyau végétatif, le réticulum endoplasmique s'organise en un système rappelant un ergatoplasme. Les dictyosomes bourgeonnent activement au niveau de tous leurs saccules : le cytoplasme est ainsi envahi par d'innombrables vésicules sphériques (*fig.* 5 et 6).

Explication des Planches.

Fixations : $KMnO_4$ à 2 %; pH 7,3;
température : 0-4°; double inclusion dans l'agar et l'épon.

Abréviations : *am*, amyloplastes; *cg*, cytoplasme de la cellule génératrice; *D*, dictyosome; *gl*, globule lipidique; *m*, mitochondrie; *mg*, membrane de la cellule génératrice; *nr*, noyau reproducteur; *nv*, noyau végétatif; *pl*, plaste; *RE*, réticulum endoplasmique; *v*, vésicules.

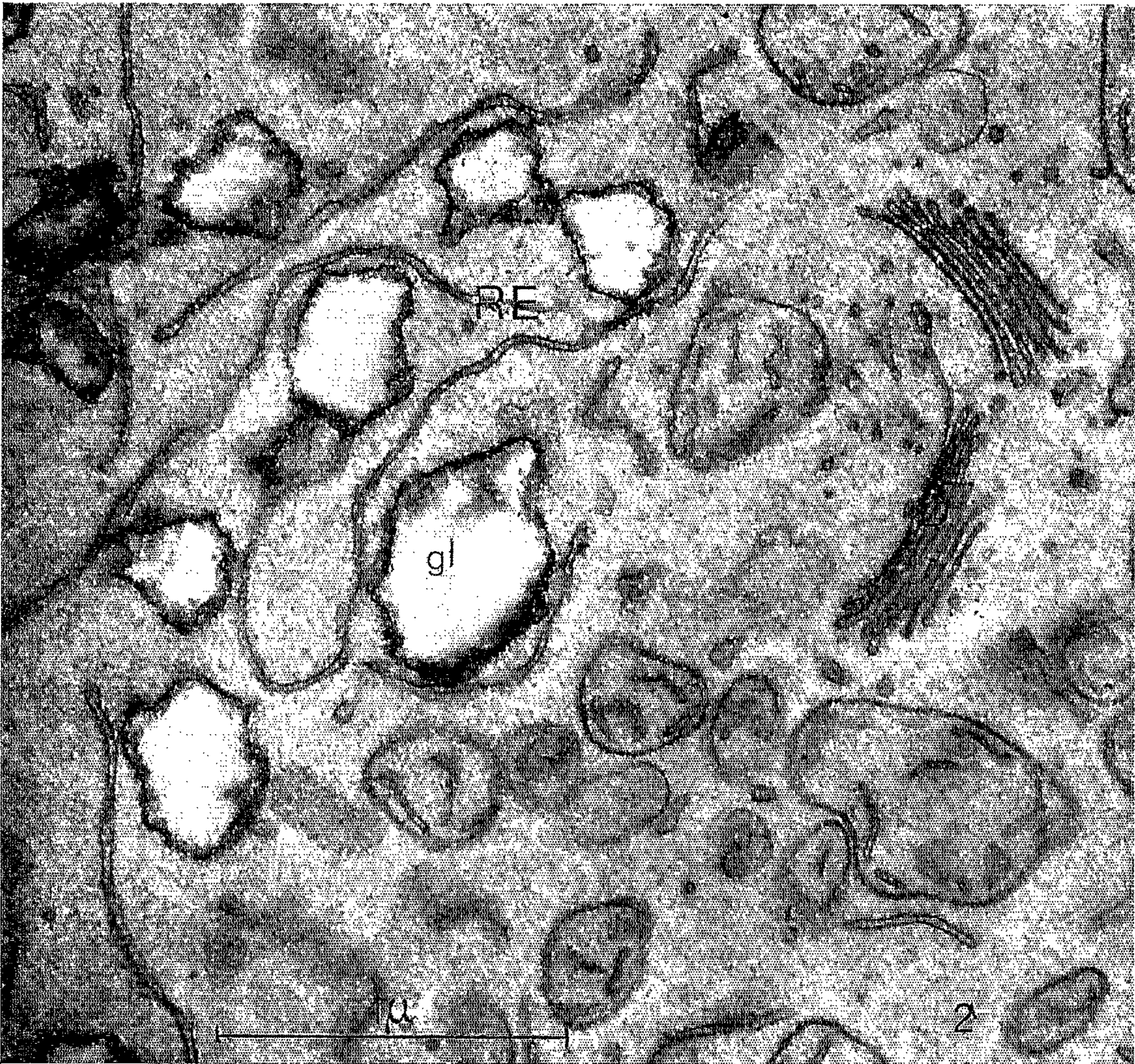
Fig. 1. — Cytoplasme d'un grain de pollen immature. Les amyloplastes contiennent de nombreux grains d'amidon; les dictyosomes, groupés, bourgeonnent activement (G × 30 000).

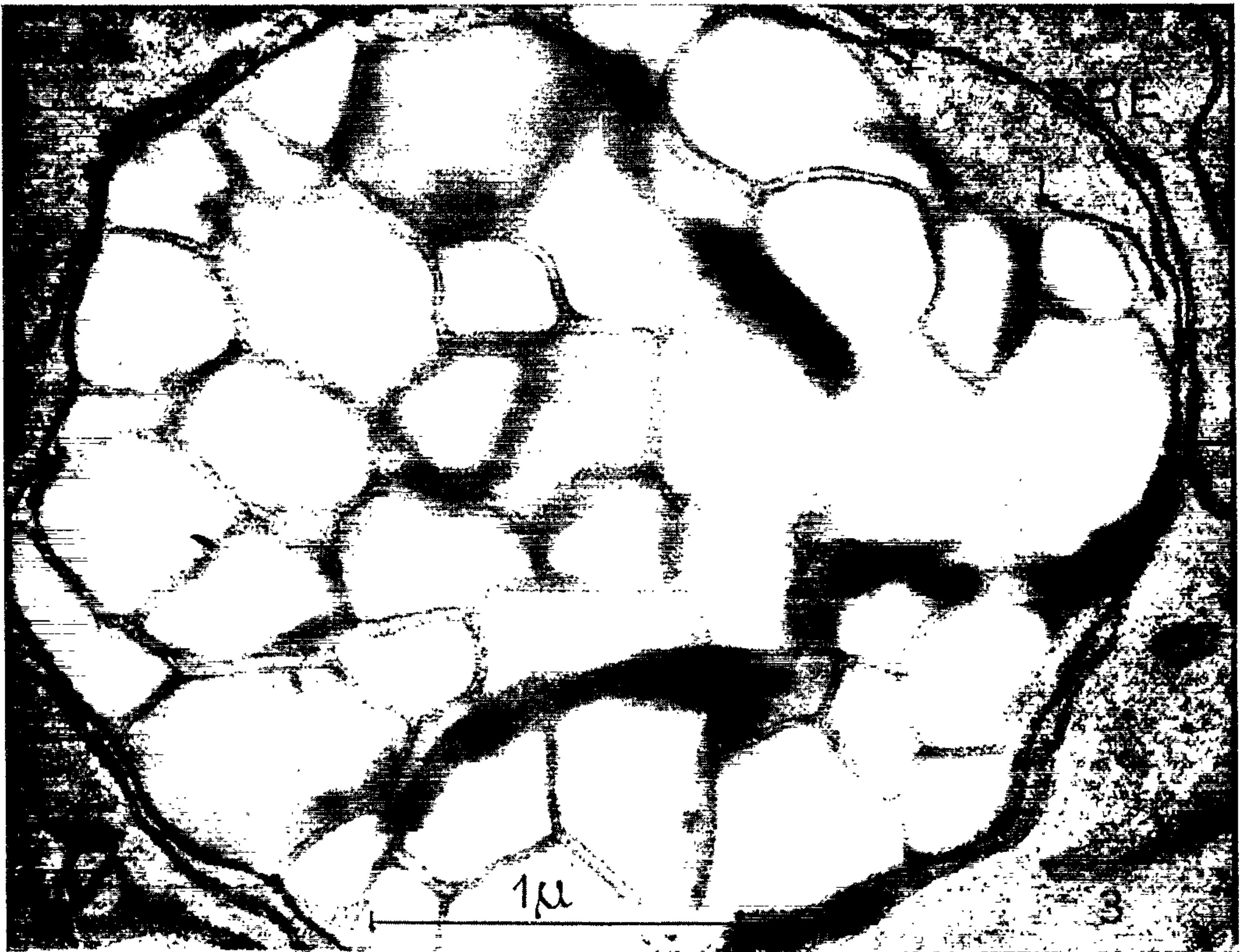
Fig. 2. — Détail de ce cytoplasme. Le réticulum endoplasmique est formé de travées peu nombreuses (G × 45 000).

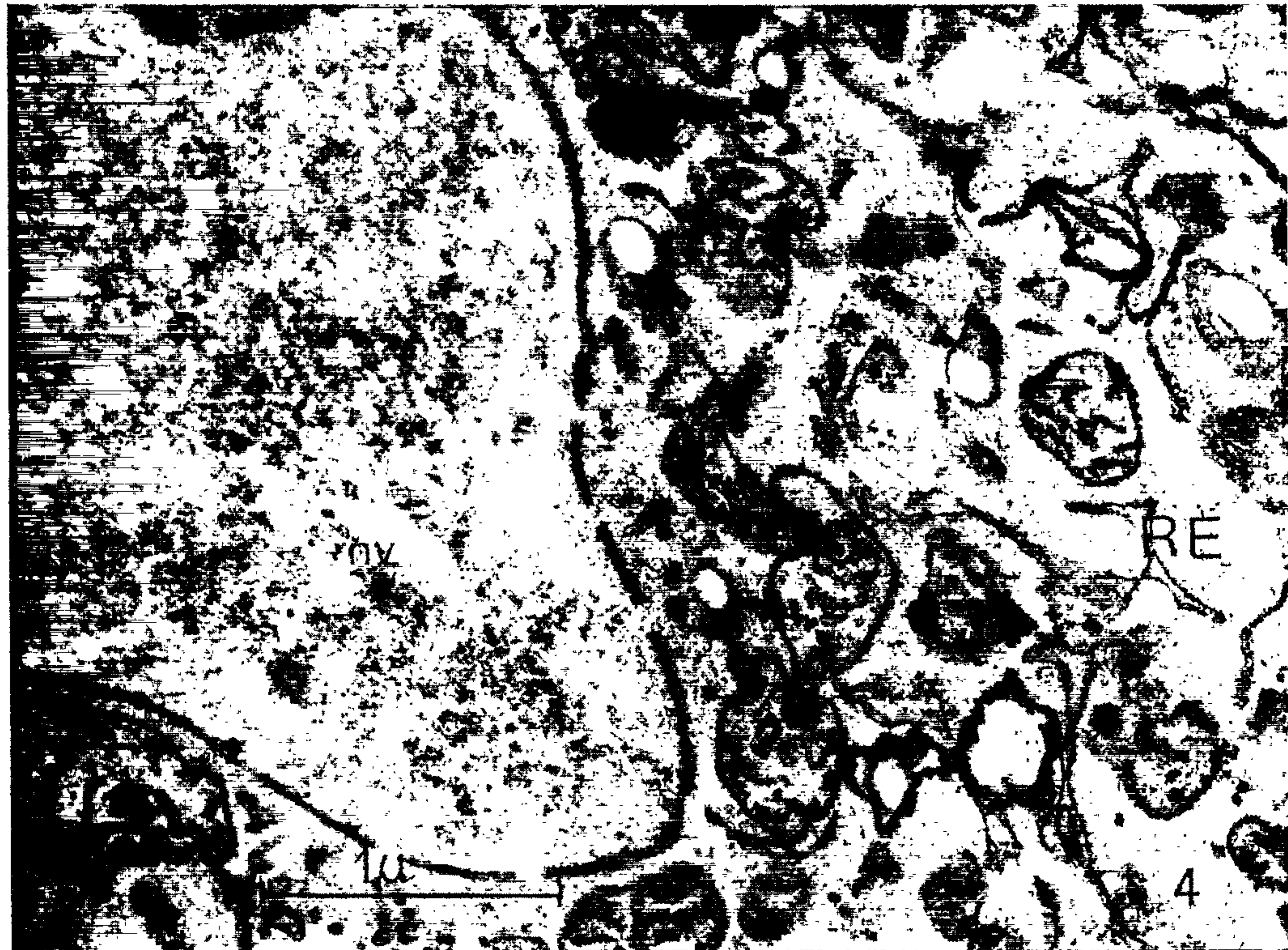
Fig. 3. — Amyloplaste entouré de réticulum endoplasmique (G × 40 000).

Fig. 4. — Cytoplasme du même grain de pollen mais dans la zone du noyau végétatif (G × 30 000).


amp
gl
v
D
RE
1μ
1


RE
gl
1μ
2


1μ
3


ny
RE
1μ
4


D
nv
RE
mg
cg
1µ
5


pl
v
gl
RE
1μ


m
RE
pl
cg
mg
1μ
nr
7

Fig. 5. — Cytoplasme d'un grain de pollen mûr. Le noyau végétatif, accolé à la cellule génératrice délimite un étroit espace où le réticulum endoplasmique forme un système de doubles membranes parallèles et anastomosées. Le cytoplasme est envahi par d'innombrables vésicules golgiennes (G × 30 000).

Fig. 6. — Cytoplasme du même grain. Les dictyosomes produisent des vésicules qui se dispersent dans le cytoplasme. Les travées du réticulum endoplasmique entourent les plastes et les globules lipidiques (G × 45 000).

Fig. 7. — Cellule génératrice d'un grain de pollen mûr. La membrane limitante *mg* isole un cytoplasme contenant peu d'éléments figurés (G × 30 000).

Ainsi, l'amylolyse intervenant au moment de la maturation des grains de pollen est le signal d'un déclenchement de l'activité du réticulum endoplasmique et des dictyosomes dans le cytoplasme végétatif. Dans le même temps, le noyau reproducteur est isolé, par une membrane pectique, dans un cytoplasme où l'on n'observe pas les signes d'activité manifestés dans le domaine végétatif.

(*) Séance du 31 mai 1965.

(1) G. Bopp-Hassenkamp, *Zeitschrift für Naturforschung*, 15 *b*, 1960, p. 91-94; R. Chardard, *Revue de Cytologie et de Cytophysiologie végétale*, 19, 1958, p. 223-235; R. Chardard, *Revue de Cytologie et de Cytophysiologie végétale*, 24, 1962, p. 1-147; L. Diers, *Zeitschrift für Naturforschung*, 18 *b*, 1963, p. 1092-1097; D. A. Larson et C. W. Lewis, *Fifth Int. Congress, Electron microscopy*, Sydney S. Breese, 2, 1962; W. G. Rosen, S. R. Gawlik, W. V. Dashek et K. A. Siegesmund, *Amer. J. Bot.*, 51, n° 1, 1964, p. 61-71; M. M. A. Sassen, *Acta Botanica Neerlandica*, 13, 1964, p. 175-181.

(2) R. Buvat et A. Puissant, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 233-236.

(3) On a déjà signalé (*cf.* A. Chabrière, *Diplôme d'Études supérieures*, Faculté des Sciences de Paris, 1959) que des grains de pollen de Narcisse gardent leur pouvoir germinatif après avoir séjourné plusieurs jours dans l'azote liquide.

(*Laboratoire de Biologie végétale*
de la Faculté des Sciences d'Orsay, Seine-et-Oise.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Facteurs externes capables de provoquer la floraison du* Dactylis glomerata *L. Action de la température.* Note (*) de MM. **François Blondon** et **Pierre Chouard**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Un clone de *Dactylis glomerata* plante qui, ordinairement, dans les conditions naturelles de la région parisienne, exige pour fleurir la séquence « jours courts-réfrigération-jours longs » peut fleurir en journées longues de 16 h d'éclairement d'une intensité de 14 000 lx, à la température de 17°C et avec une nutrition minérale riche et équilibrée.

Il y a quelques années on admettait que, pour pouvoir fleurir en journées longues, le Dactyle devait être soumis au préalable aux conditions hivernales, constituant ce qu'on appelle communément « vernalisation » ou traitement vernalisant. Ces exigences hivernales étaient satisfaites suivant les auteurs soit par les jours courts seuls [(1), (2)], soit par les jours courts et les basses températures (3). Des travaux plus récents ont montré que de bonnes conditions de nutrition, sous une luminosité intense, permettent à certains Dactyles de fleurir en journées longues sans avoir subi au préalable la « vernalisation » [(4), (5), (6)]. Cependant, dans ces expériences, l'un au moins des trois facteurs : température, intensité lumineuse, nutrition minérale ne paraissait pas suffisamment contrôlé.

Les travaux entrepris depuis la mise en service du Phytotron proprement dit de Gif-sur-Yvette, tendent à montrer que les exigences pour la floraison d'un clone de Dactyle varient suivant la température, l'intensité lumineuse et le milieu nutritif. Seul le rôle de la température est étudié ici.

1. Exigences écophysiologiques pour la floraison de différents génotypes de Dactyle. — Cette étude a été effectuée, sur des plantes issues du cultivar tardif R_{91} de l'I. N. R. A., dans les superserres et la chambre froide de Gif-sur-Yvette.

a. Conditions expérimentales. — Lumière : Les journées longues correspondent à 16 h d'éclairement quotidien, les journées courtes à 10 h. *La lumière naturelle* (d'octobre à mars) est utilisée et la durée du jour est prolongée artificiellement par des tubes fluorescents et des lampes à incandescence fournissant 1500 lx au niveau des plantes.

Température : Dans les superserres elle est de 24°C (± 2°) le jour et 16°C la nuit. Dans la chambre froide la température est de + 3°C.

Milieu nutritif : Le substrat est minéral (verrane surmontée de vermiculite). Celui-ci est arrosé quotidiennement par un excès de solution nutritive (8).

Il a été choisi, à partir de semences du cultivar R_{91}, *trois clones* appelés X, Y, Z qui se sont développés durant 3 mois en 16 h d'éclairement journalier à la température tiède indiquée ci-dessus, puis ont été partagés chacun

en 30 divisions. Chaque division comprend une talle portant de 12 à 15 feuilles. Les différents traitements auxquels fut soumis chacun des trois clones, à raison de 6 divisions pour chaque traitement, sont : A (toujours en jours longs), B (toujours en jours courts), C (en jours courts puis en jours longs), D (en jours courts avec un mois de réfrigération à + 3°C puis en jours longs), E (en jours courts avec deux mois de réfrigération à + 3°C puis en jours longs).

b. Résultats. — Les plantes soumises pendant toute la durée de cette expérience (d'octobre 1963 à mars 1964) aux traitements A, B et C ne montent pas à fleur et la dissection de talles, à la fin de l'expérience, n'a pas permis de trouver un apex inflorescentiel. Au contraire, la plupart des plantes ayant subi les traitements D ou E ont fleuri (tableau I). Par consé-

TABLEAU I.

Nombre de divisions ayant épié suivant le clone et la durée des traitements au froid (+ 3°C).

Traitements	D (1 mois de froid).			E (2 mois de froid).		
Clones	Z.	X.	Y.	Z.	X.	Y.
Nombre de divisions épiées / Nombre total de divisions	4/6	1/6	0/6	6/6	6/6	5/6

quent, *une certaine durée de réfrigération est indispensable dans ces conditions générales de culture pour permettre à la floraison d'apparaître en journées longues.* Lors des traitements D et E, les clones X, Y, Z se sont comportés différemment. Les clones Z et X, à exigence la plus faible en basse température, ont seuls été retenus pour les expériences ultérieures.

2. Exigences, a différentes températures, pour la floraison de deux génotypes de Dactyle. — L'utilisation du Phytotron a permis d'étudier la réaction des clones Z et X, choisis précédemment, à différentes températures, sous un éclairement pratiquement constant de 14 000 lx (c'est-à-dire sans les variations journalières de durée, d'intensité et de composition de la lumière naturelle) et avec une nutrition minérale équilibrée et riche.

a. Conditions expérimentales. — *Lumière :* La durée d'éclairement journalier est de 16 h *en lumière artificielle* d'une intensité d'environ 14 000 lx (luminescence avec appoint d'incandescence).

Température : Six conditions différentes de température sont réalisées soit : 32°C le jour et 27°C la nuit, 27°C constamment, 24°C le jour et 22°C la nuit, 22, 17 et 12°C constamment.

Milieu nutritif. — Identique à celui des superserres.

Les plantes des clones Z et X, conservées depuis l'origine en jours longs dans les superserres, furent divisées de façon à obtenir 30 talles par clone; chaque talle possédait de 10 à 20 feuilles. Dans chacune des salles

du Phytotron correspondant aux conditions de température indiquées ci-dessus, en 16 h d'éclairement, fut placé un lot de cinq plantes de chacun des clones Z et X. L'expérience dura cinq mois.

b. Résultats. — Les résultats obtenus (tableau II) mettent en évidence le rôle capital de la température sous une intensité lumineuse de 14 000 lx en 16 h d'éclairement journalier et avec une nutrition minérale riche et équilibrée. En effet, à 17°C l'épiaison des clones étudiés est rapide (") et n'exige plus l'action des jours courts et de la réfrigération reconnue précédemment nécessaire. A 12°C l'épiaison a toujours lieu, mais est moins rapidement atteinte; par contre à 22°C quelques plantes seulement épient et il n'y a plus d'épiaison aux températures de 24°C le jour et 22°C la nuit, de 27°C constamment, ni de 32 et 27°C.

TABLEAU II.

Épiaison des clones Z et X en jours longs suivant les différentes températures.

Température (°C).	Durée : mise en expérience-épiaison en jours (*).		Nombre de plantes épiées / Nombre total de plantes.	
	Clone Z.	Clone X.	Clone Z.	Clone X.
32–27	–	–	0/5	0/5
27	–	–	0/5	0/5
24–22	–	–	0/5	0/5
22	46	--	2/5	1/5
17	42	52	5/5	5/5
12	71	79	5/5	5/5

(*) La durée en jours depuis la mise en expérience jusqu'à l'épiaison a été notée lorsque 2 plantes sur 5 épient.

Ainsi pour des talles d'un même clone, l'épiaison est obtenue, au Phytotron proprement dit, à 17°C en journées longues de luminosité continue et intense en moins de deux mois, alors que dans les superserres et en chambre froide elle exige plus de quatre mois avec la séquence : jours courts-réfrigération-jours longs.

D'autre part, il convient de signaler ici qu'une succession de pauvreté, puis de richesse du milieu nutritif en azote assimilable, permet à certains Dactyles des clones étudiés précédemment de fleurir sous une intensité lumineuse de 14 000 lx aux températures alternées de 24 et 22°C, ce que ne permet pas la nutrition équilibrée et constante fournie aux plantes dans les expériences indiquées plus haut.

En conclusion les résultats exposés dans cette communication ne prétendent pas résoudre le problème de la floraison du Dactyle, mais ils mettent en évidence la variation, suivant la température, des exigences pour la floraison de clones de Dactyle. Ce travail et d'autres antérieurs ou en cours, montrent que l'induction et l'initiation florale peuvent se dérouler chez le Dactyle en intervenant de multiples façons sur les facteurs

externes. « Il doit exister, en effet, une diversité des mécanismes régulateurs de la floraison pouvant agir simultanément et indépendamment ou non, affectés chacun de paramètres exprimant leur efficacité propre » ([7]).

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) V. G. SPRAGUE, *J. Amer. Soc. Agron.*, 40, 1948, p. 144-154.

(2) A. A. HANSON et V. G. SPRAGUE, *Agron. J.*, 45, 1953, p. 248-251.

(3) F. P. GARDNER et W. E. LOOMIS, *Plant Physiol.*, 28, 1953, p. 201-217.

(4) D. M. CALDER et J. P. COOPER, *Nature*, London, 191, 1961, p. 195-196.

(5) F. BLONDON, *Bull. E. N. S. A.*, Nancy, 3, 1961, p. 97-105.

(6) F. BLONDON, *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Paris, 1962; *Rev. Gén. Bot.*, 843-844, 1964, p. 293-358.

(7) P. CHOUARD, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 109, 1962, p. 219-241.

(8) Composition de la solution nutritive employée, en milligrammes par litre : NO_3K, 411; $(NO_3)_2Ca$, $4H_2O$, 959; $SO_4(NH_4)_2$, 137; SO_4Mg, $7H_2O$, 548; PO_4H_2K, 137; BO_3H_3, 3; ClK, 2,7; SO_4Mn, H_2O, 1,7; SO_4Zn, $7H_2O$, 0,27; $Mo_7O_{24}(NH_4)_6$, $4H_2O$, 0,27; SO_4Cu, $5H_2O$, 0,13; EDTA NaFe, $2H_2O$, 41.

(9) Lorsque la plante a épié, 7 à 8 semaines sont nécessaires pour obtenir la fructification dans les mêmes conditions externes, 17 à 23 % des fleurs donnent des semences fertiles.

(*Laboratoire du Phytotron, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence de la vitamine* K_5 *sur la prolifération et la rhizogenèse des boutures de Vigne* (Vitis vinifera *L.*). Note (*) de M. **Bernard Julliard**, présentée par M. Roger Gautheret.

La vitamine K_5 stimule la rhizogenèse de boutures de Vigne constituées par des portions de mérithalles cultivés à l'obscurité. Ce fait renforce l'hypothèse que des quinones naturelles interviennent dans l'organogenèse.

La notion de vitamine K a été dégagée par Dam ([1]) au cours de l'étude d'une maladie hémorragipare du poussin. La structure de cette substance a été établie par un certain nombre de chimistes. La découverte de la structure naphtoquinonique a permis la synthèse des vitamines K_3 et K_5 hydrosolubles ([2]).

En Physiologie végétale, la vitamine K_1 endogène, jouerait un rôle dans le transfert d'électrons, acceptant un électron de la chlorophylle pour le transmettre au cytochrome qui le restitue à la chlorophylle. L'énergie libérée au cours de ce transfert d'électrons servant en partie à la formation d'A. T. P. (adénosine triphosphate) : photophosphorylation. Les apports exogènes de vitamines K synthétiques ont, à la dose de 10^{-6}, une action positive sur la croissance des racines de Pisum ([3]). Hemberg ([9]) a observé une interaction entre l'acide indole acétique et la vitamine K (K_1 ?), sur la rhizogenèse de plantules de haricots cultivés à la lumière. Mais par contre, les vitamines K peuvent exercer une action inhibitrice sur l'accroissement cellulaire, la photosynthèse, etc. (*in* Duplessy-Graillot) ([4]).

Dans le cadre d'une étude de la rhizogenèse chez la vigne, nous avons entrepris l'essai suivant :

Essai n° 1. — La vitamine K_5 : chlorhydrate de 4-amino 2-méthyle 1-naphtol (Merck) a été essayée à sept doses ($10^{-\infty}$ et 10^{-9} à 10^{-3}). Les boutures ont été prélevées fin janvier, sur des sarments aoûtés du cépage *Chasselas blanc* à raison de six répétitions de 15 boutures. Les sarments sont débités en portions de mérithalles de 6 cm dont l'emplacement sur le sarment (le rang depuis la base) et la polarité sont soigneusement repérés. La suppression du bourgeon élimine l'apport des substances de croissance qu'il produit après le débourrement. Signalons que les mérithalles de *Chasselas* sont incapables de proliférer pendant le repos végétatif en l'absence d'auxine. Mais par contre, de nombreux essais réalisés au cours de trois hivers, nous ont montré qu'en présence d'auxine on observe des cals et des racines (travaux en cours).

La vitamine K_5 et l'auxine, à la concentration de 2.10^{-5}, ont été apportées en solution aqueuse enrichie de saccharose à 5 %, par trempage de l'extrémité apicale des boutures pendant 24 h. Le trempage a lieu à l'obscurité en atmosphère saturée d'eau, à la température de 25°C.

TABLEAU I.

Nombre moyen de racines par bouture en fonction de la concentration en vitamine K_5.

	Vitamines K_5.						
	$10^{-\infty}$.	10^{-9}.	10^{-8}.	10^{-7}.	10^{-6}.	10^{-5}.	10^{-4}.
Essai n° 2 :							
a..........	0,41	0,55	0,53	0,71	0,65	1,40	0,48
b..........	0,35	0,90	0,64	0,53	0,43	0,81	0,36
T..........	0,76	1,45	1,17	1,24	1,08	2,21	0,84
Essai n° 3 :							
a..........	5,84	6,92	2,62	3,14	3,23	5,45	0,30
b..........	12,70	15,70	13,62	9,54	12,52	12,07	4,33
T..........	18,54	22,62	16,24	12,68	15,75	17,52	4,63
Essai n° 4 :							
a..........	0,04	0,02	0,13	0,04	0,19	0,02	0,27
b..........	2,55	3,89	4,31	3,42	3,21	1,92	4,12
T..........	2,59	3,91	4,44	3,46	3,40	1,94	4,38

a, apex de la bouture; *b*, base de la bouture; T, total.

TABLEAU II

Développement des cals en fonction de la concentration en vitamine K_5.

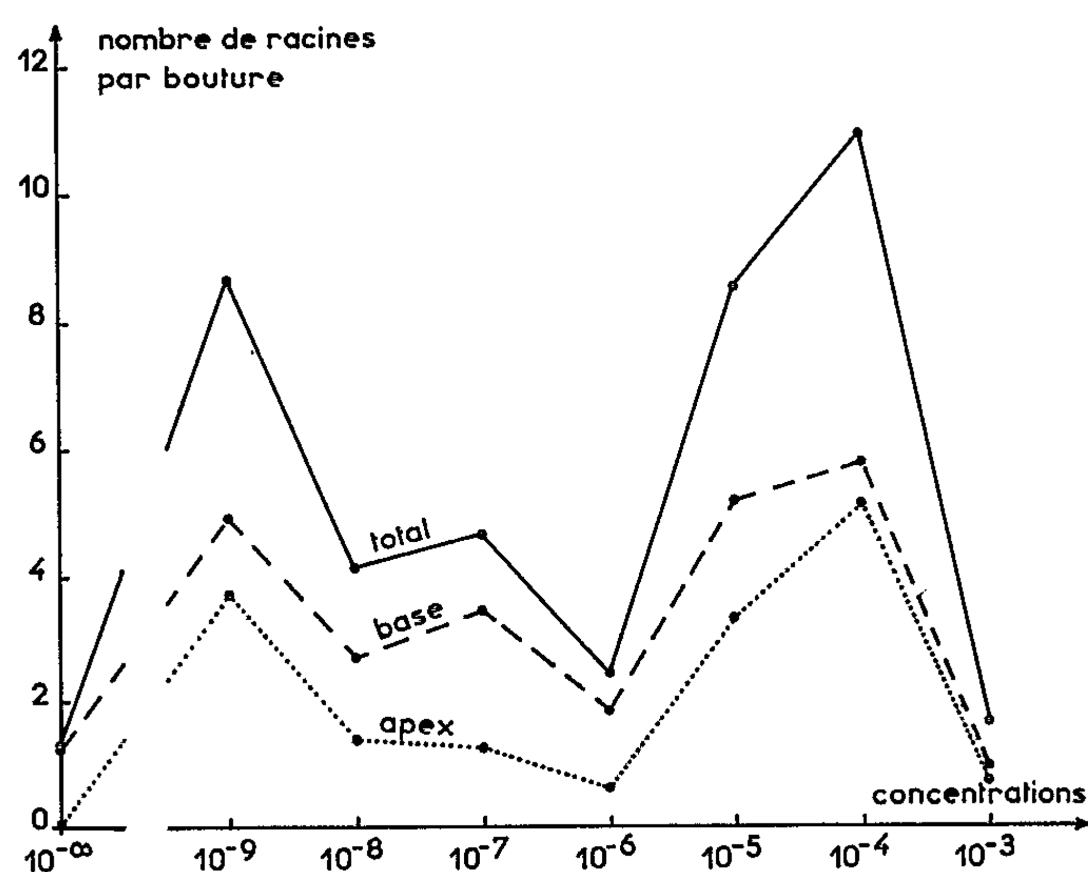
	Vitamine K_5.						
	$10^{-\infty}$.	10^{-9}.	10^{-8}.	10^{-7}.	10^{-6}.	10^{-5}.	10^{-4}.
Essai n° 1 :							
a................	2,8	4,3	2,8	3,5	1,8	3,0	2,8
b................	3,0	3,5	3,3	3,5	2,3	3,3	3,7
Essai n° 2 :							
a................	0,2	0,2	0,2	0,2	0,0	0,4	0,2
b................	1,4	1,8	2,0	2,0	1,8	2,0	1,0
Essai n° 3 :							
a................	4,0	3,7	3,2	2,7	3,3	3,2	0,7
b................	4,7	4,7	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Essai n° 4 :							
a................	2,5	3,2	3,5	2,7	3,0	2,5	3,7
b................	4,7	4,8	4,7	4,3	4,3	4,3	5,0

a. apex de la bouture; *b*, base de la bouture.

La culture a lieu à l'obscurité pendant un mois. Les parcelles élémentaires sont réparties au hasard dans des caisses de stratification remplies de sciure de bois de résineux. Ce milieu, employé depuis de nombreuses années par les pépiniéristes, assure une aération et une humidité convenables. Celle-ci est entretenue par des arrosages de solution nutritive (5). La sciure a, sur le sable, l'avantage d'inhiber fortement le développement des champignons et moisissures, peut-être par les propriétés réductrices

qu'elle manifeste. Les cals formés aux deux extrémités des boutures, ont été estimés selon une échelle allant de 0 à 5 :

0, absence de prolifération;
1, petits cals sur quelques boutures;
2, petits cals sur de nombreuses boutures;
3, cals importants sur de nombreuses boutures;
4, cals circulaires importants sur de nombreuses boutures;
5, cals circulaires très importants sur toutes les boutures.



Nombre moyen de racines par bouture
en fonction des concentrations de vitamine K_5 appliquées
(moyenne de 75 boutures).

Cette méthode est assez rudimentaire, mais elle permet un travail de dégrossissage rapide, indispensable lorsqu'on veut contrôler des milliers de boutures. Le graphique de la figure reproduit les résultats obtenus. On constate que la courbe a deux maximums très éloignés l'un de l'autre puisque le premier apparaît à la dose de 10^{-9} et le second à la dose de 10^{-4}. Ce résultat suggère qu'il pourrait y avoir deux modes d'action dont l'un pourrait être physiologique et le second pharmacodynamique. On remarque aussi que dans cet essai, conduit, rappelons-le, pendant la période de repos végétatif, la vitamine K_5 a perturbé la polarité des néoformations de racines qui est presque absolue chez le témoin.

Pour confirmer ces résultats, nous avons refait au cours de la saison, trois essais complémentaires. L'essai n° 2 a été réalisé avec des boutures de SO4 [un clone d'un hybride de *V. Berlandieri* (Planch.)-*V. Riparia* (Mich.)]; les essais 3 et 4 avec un cépage de *V. Vinifera* (L.) l'*Auxerrois blanc*. L'examen du tableau I montre que l'intensité de la réponse par

rapport au témoin a beaucoup varié, mais toutes les courbes présentent deux maximums.

Il est tentant de rapprocher ces observations de l'hypothèse de Bouillenne (6) qui fait intervenir un facteur X porteur de radicaux diphénoliques dans la rhizogenèse. Ce facteur X serait synthétisé par les feuilles à la lumière et pourrait être une quinone, comme la vitamine K_1. Or, la vitamine K_1 est synthétisée par les feuilles à la lumière et serait soumise au transport polaire. Signalons également que le cofacteur 4 extrait par Hess (7) serait un aminophénol. D'autre part, Spiegel (8) a montré que la coumarine, présente dans les sarments de vigne, inhibe la rhizogenèse. Or, le dicoumarol est une antivitamine K.

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) H. Dam, *Biochem. J.*, 29, 1935, p. 1273-1285.

(2) H. Dam, *Adv. in Enzymology*, II, Interscience Publishers Inc., New York, 1942, p. 285-324.

(3) W. H. Schopfer, *Morphogenèse et vitamines* (*Coll. intern. du C.N.R.S. sur la morphogenèse*, Strasbourg, 1949.)

(4) G. Duplessy-Graillot, *Ann. Biol.*, 31, nos 1, 2, 3 et 4, 1955.

(5) P. Huglin et B. Julliard, *Ann. Amélior. Plantes*, 14, no 3, 1964, p. 229-244.

(6) R. Bouillenne, *Bull. Soc. Roy. Bot. Belgique*, 95, 1964, p. 193-204.

(7) C. E. Hess, *Characterization of the rooting cofactors extracted from* Hedera Helix *L. and* Hibiscus rosa-sinensis *L.* (16e Int. Hortic. Congr. Brussels), 4, 1962, p. 382-388.

(8) P. Spiegel, *Factors affecting the rooting of grape vine cuttings* (*Thèse*, Université de Jérusalem, 1954).

(9) T. Hemberg, *Physiol. Plantarum*, (Cph.), 6, 1953, 17-20.

(*Station de Recherches viticoles et œnologiques, I.N.R.A., Colmar, Haut-Rhin.*)

CYTOLOGIE. — *Interprétation de quelques aspects infrastructuraux des chromosomes de Péridiniens en division.* Note (*) de MM. **Pierre-P. Grassé**, Membre de l'Académie, **André Hollande**, **Jean Cachon** et Mme **Monique Cachon-Enjumet**.

Les chromosomes de divers Péridiniens (*Prorocentrum*, *Amphidinium*, *Xanthelles*, etc.) restent visibles durant tout le cycle mitotique, le stade d'intercinèse n'étant pas une interphase. Ces chromosomes, plus ou moins longs et sidérophiles selon les individus ne présentent pas dans les populations où les Flagellés évoluent asynchroniquement, de spiralisation majeure, mais l'enroulement relationnel des chromatides à la fin de la prophase de la pleuromitose est très net.

Par la microscopie électronique, nous avons montré [(1), (2)] que le chromonema de ces chromosomes se compose de nombreuses « génofibrilles », nettement séparées les unes des autres et dont chacune présente un enroulement hélicoïdal propre. Les génofibrilles apparemment se disposent les unes par rapport aux autres à la façon des chromonemata dans un chromosome polytène non déspiralisé, mais les boucles qu'elles décrivent se couchent les unes sur les autres comme les aubages d'une turbine. Il en résulte une structure périodique du chromosome qui présente une alternance d'unités constituées, les unes de fibres arquées, les autres de fibres transversales. Les fibres arquées, quels que soient le niveau et l'orientation de la coupe qui les intéresse, tournent leur convexité vers la périphérie du chromosome.

En accord avec Giesbrecht [(3), (4)], de Haller et coll. (5) nous constatons que la densité électronique des chromosomes varie non seulement d'un noyau à l'autre, mais aussi d'un segment chromosomique à un autre. Un secteur d'une bande transversale peut être très opaque aux électrons tandis que l'adjacent reste clair. Ces variations paraissent tenir à des causes multiples : modifications de la charge en protéines acides ou en ribonucléoprotéines, accroissement du nombre des génofibrilles et tassement des spires qu'elles décrivent. Les fluctuations du nombre des génofibrilles liées aux processus mitotiques nous paraissent fort importantes car ces éléments, constitués entre autres de désoxyribonucléoprotéines sont, de toute évidence, les parties fondamentales du chromosome.

Nous ignorions les modalités de la division de cet organite à l'échelle infrastructurale. Certaines microphotographies nous incitaient à penser qu'après autoduplication, les génofibrilles, se groupaient, puis se séparaient en deux lots égaux sous forme de deux chromonemata denses, torsadés l'un autour de l'autre. Nous supposions que, dans chaque chromonema, les génofibrilles, parallèles entre elles, décrivaient une hélice, matérialisée par l'enroulement des deux cordons chromonématiques.

En réalité, il n'en est rien. Les chromatides, avant leur disjonction, possèdent une structure périodique identique à celle d'un chromosome télophasique. Cette structure particulièrement évidente chez la Noctiluque en multiplication sporogénétique, s'observe en toute netteté dans les

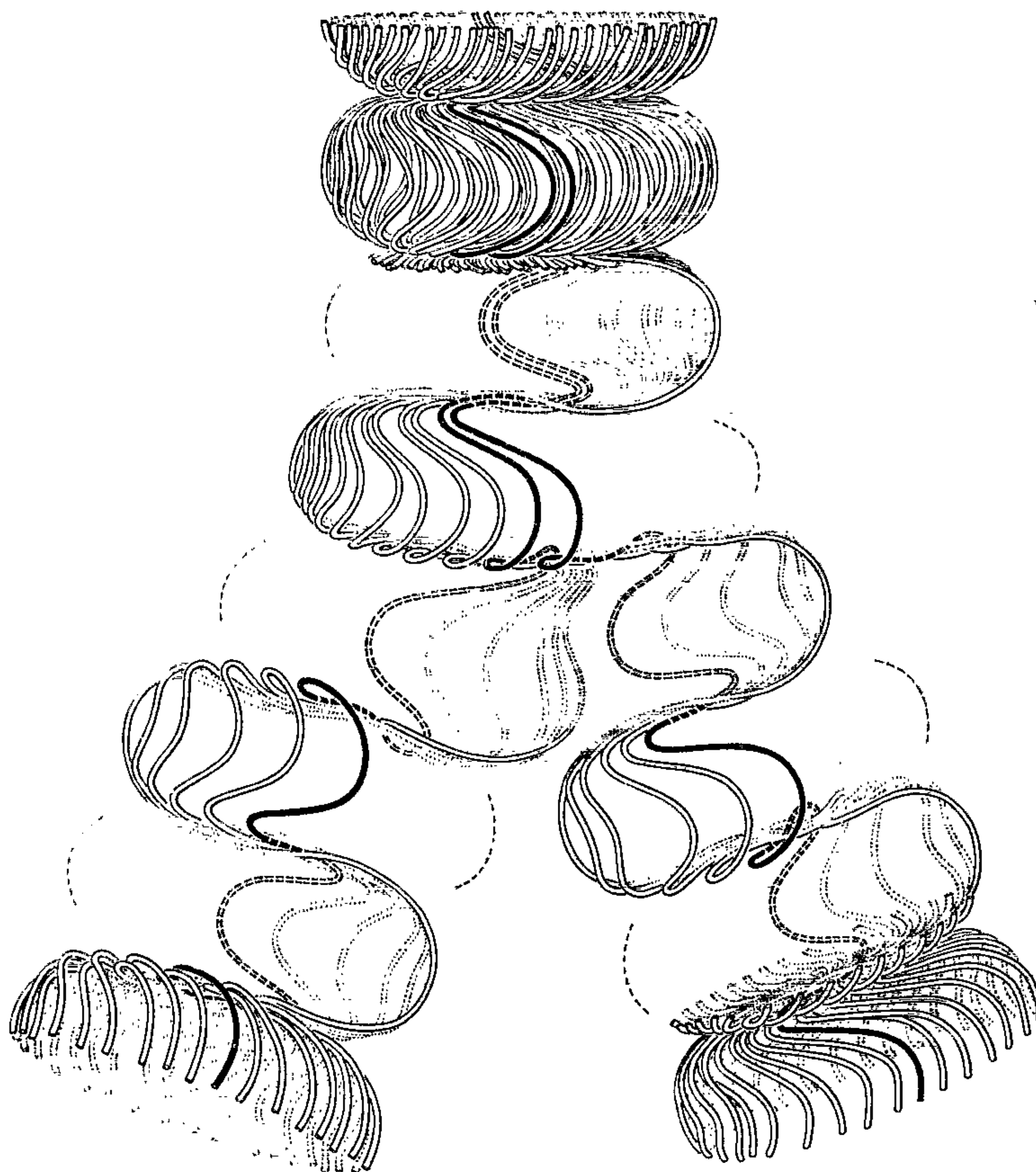


Fig. 1. — Chromosomes de Péridinien. Schéma représentant les modalités de la séparation de l'écheveau des génofibrilles en deux écheveaux fils lors de l'individualisation des chromatides.

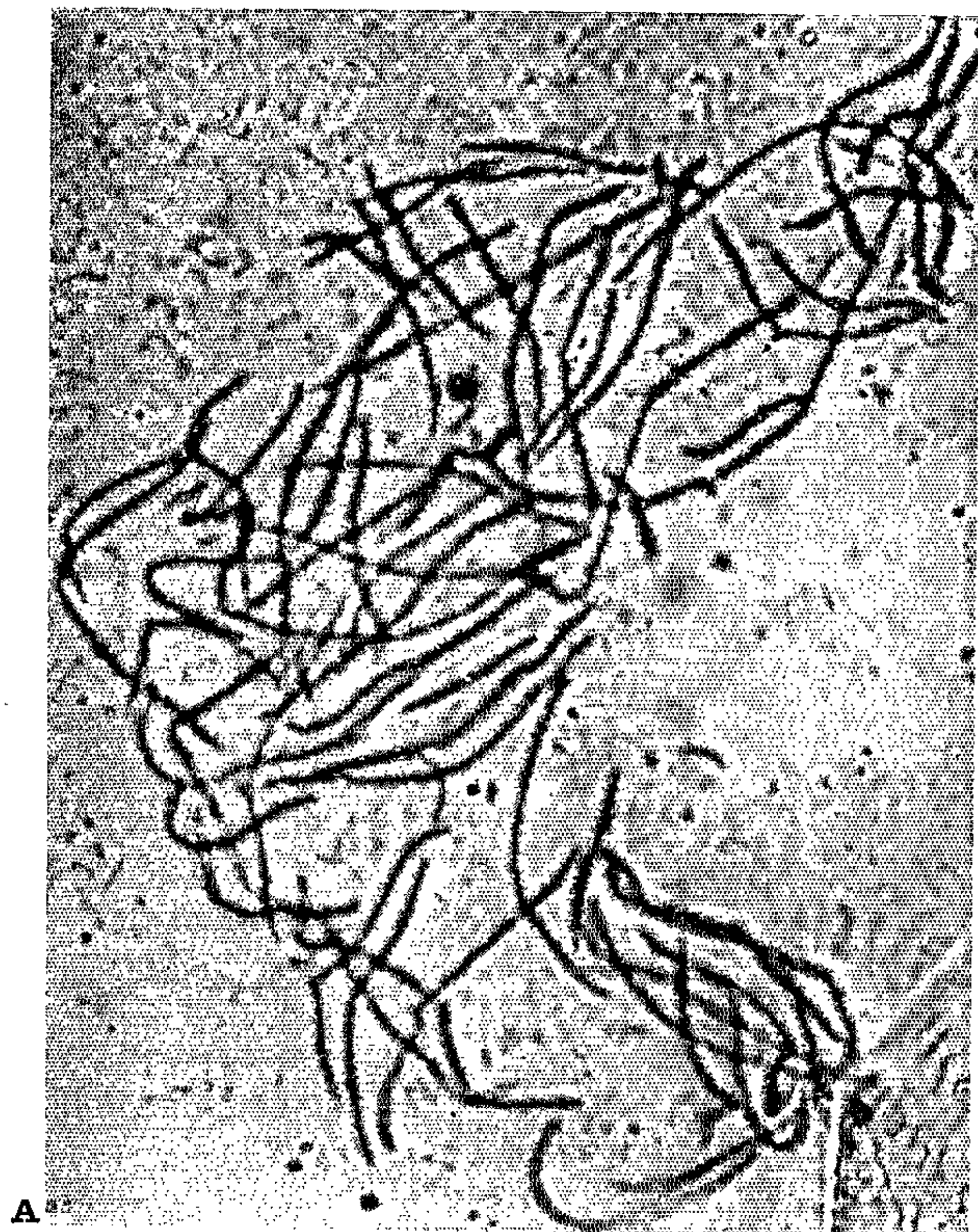
noyaux des Xanthelles symbiotes de certains Radiolaires (*Tetrapetalon elegans*, Holl. et Enj.). Chez ces dernières, nous observons également des chromosomes à infrastructure modifiée que nous interprétons comme des chromosomes en division. Tous ces chromosomes identiquement

EXPLICATION DES PLANCHES.

Planche I. — *Prorocentrum micans :* noyaux à différents stades évolutifs montrant les variations de longueur et de chromaticité des chromosomes. A, jeune prophase montrant très distinctement la forme en V des chromosomes qui sont longs et dépourvus de spirale majeure; B, C, D, stades de la fin de la prophase ; les chromosomes sont constitués de deux chromatides enroulées l'une autour de l'autre.

Planche II. — *Xanthelles* de *Tetrapetalon elegans :* chromosomes d'un noyau en division (G × 58 000).

Planche III. — Xanthelles de *Tetrapetalon elegans :* A et B, coupes sériées dans un chromosome en division. Les bandes et les interbandes du chromosome se disposent perpendiculairement aux bissectrices d'un triangle (G × 58 000).

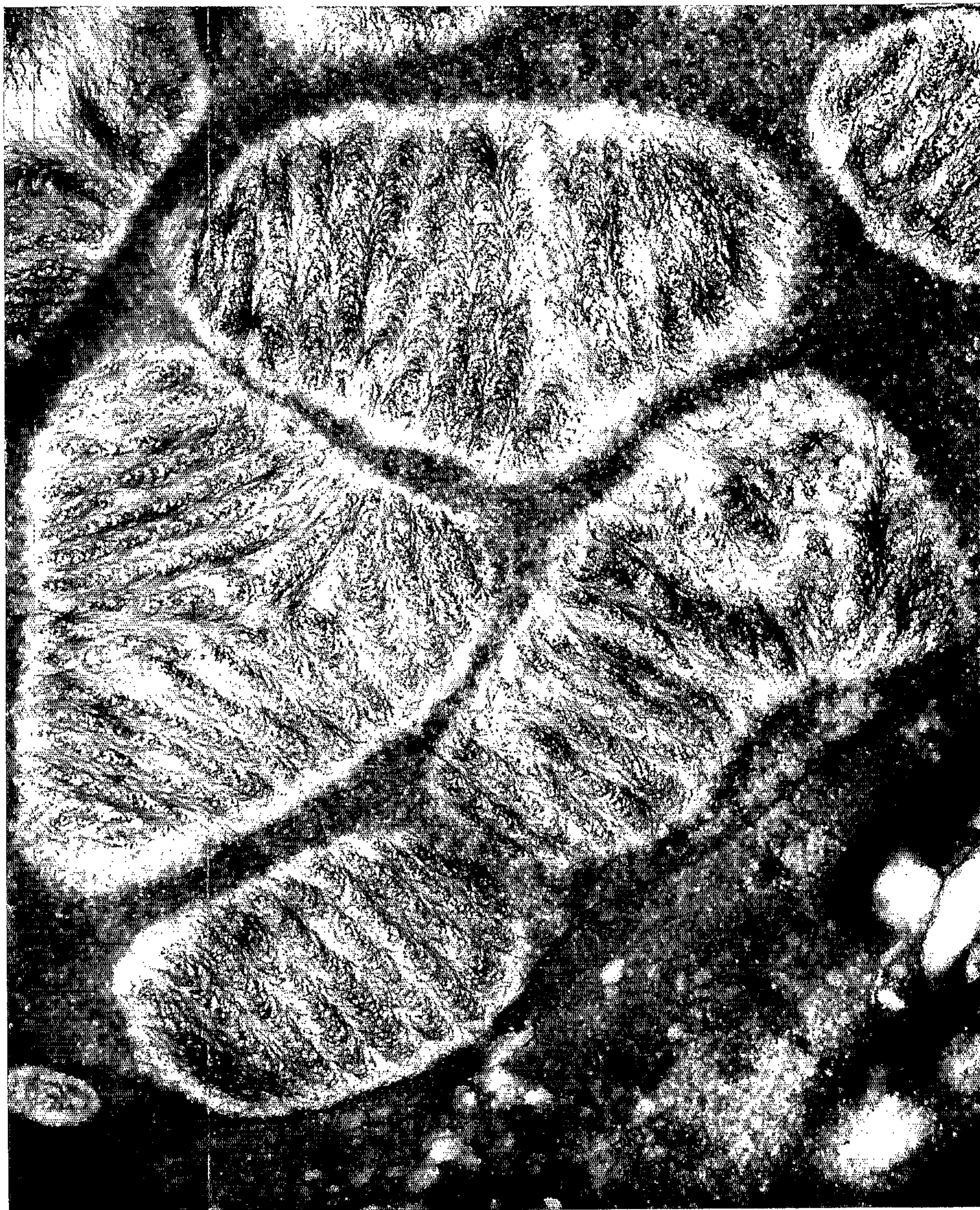

A

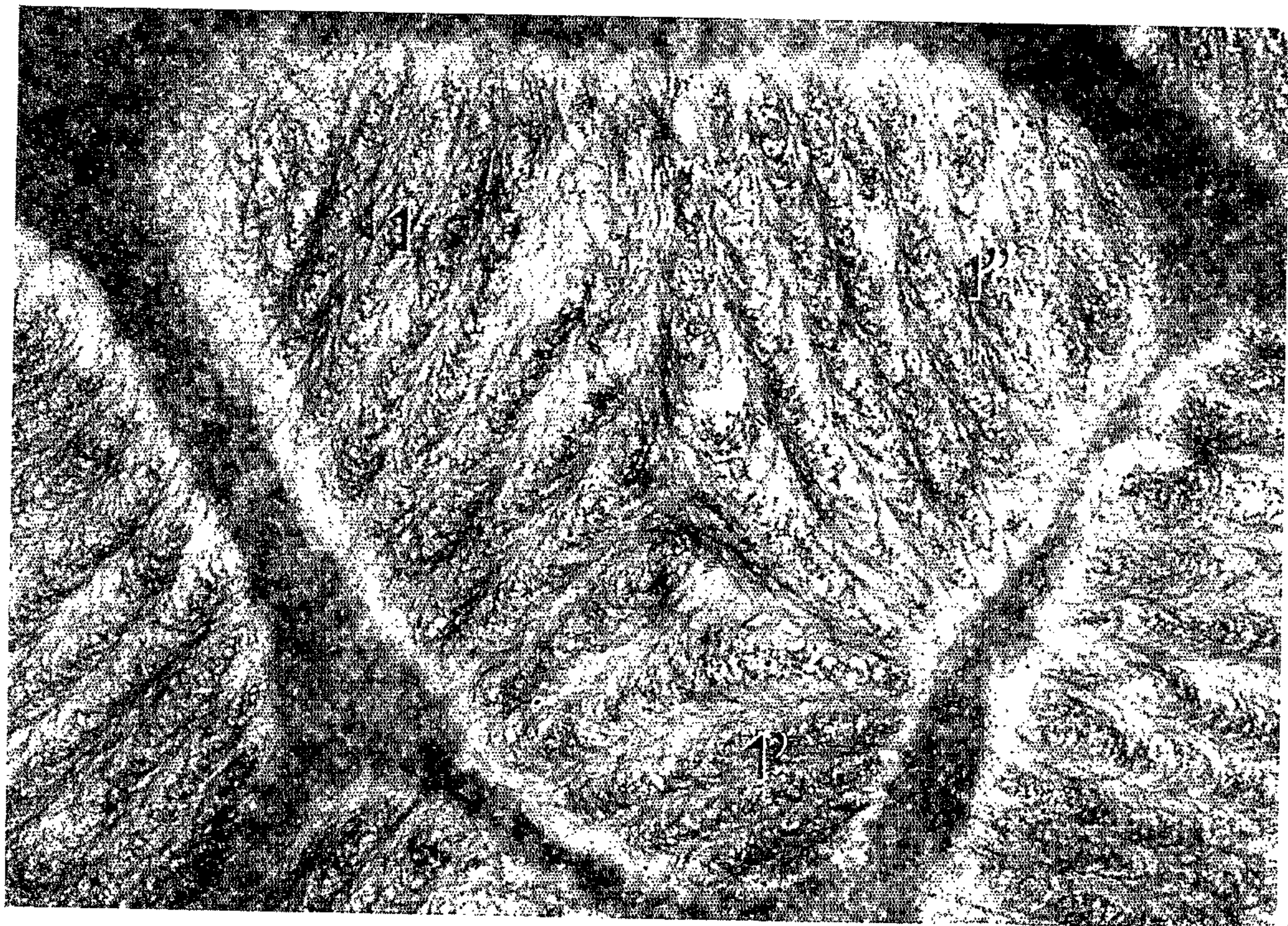

B


C


D

Planche II.





A



B

PLANCHE IV.





Planche IV. — Xanthelles de *Tetrapetalon elegans* : chromosome dont les bandes et les interbandes se dissocient en deux écheveaux fibrillaires à l'une des extrémités du segment intéressé par la coupe, en haut et à droite de la coupe (G × 58 000).

Planche V. — *Amphidinium elegans* : segments d'inégale longueur de deux chromatides en voie de disjonction et dont les bandes et les interbandes ne présentent entre elles aucune discontinuité (G × 50 000).

conformés, se rencontrent dans les noyaux de cellules au cytoplasme bien fixé; leurs particularités ne ressortissent donc pas d'artefacts. Comme les chromosomes télophasiques, ils sont constitués de bandes alternant régulièrement, faites les unes de fibres arquées, les autres de fibres transversales mais, coupés obliquement, ils ont une section triangulaire. Les bandes fibreuses sont orientées perpendiculairement aux trois bissectrices du triangle puis divergent dans la région centrale de la coupe. Le chromosome apparaît ainsi formé de trois bras intimement associés et dont les fibres constitutives sont étroitement imbriquées. En sections moins obliques, le chromosome reste grossièrement cylindrique mais les bandes fibreuses augmentent progressivement de largeur d'une extrémité à l'autre de la coupe. Au-delà d'un diamètre maximal, les bandes se scindent en deux bandes filles.

Chez *Amphidinium* s'observent des images analogues à celles que nous venons de décrire. De plus certaines photographies révèlent l'existence de chromosomes associés deux à deux ou plus précisément de segments chromosomiques inégalement longs qui sont unis entre eux sur une certaine longueur ; l'union des deux éléments est à ce point intime que les bandes et les interbandes se poursuivent sans interruption d'un chromosome à l'autre.

Pour rendre compte de la structure de ces chromosomes en division, nous imaginons, provisoirement, qu'ils sont constitués de deux chromatides étroitement enroulées et composées de génofibrilles encore incomplètement séparées par places en deux lots distincts. Nous supposons d'autre part que la persistance dans les chromatides filles d'une structure périodique s'explique par l'enroulement anorthospiral des génofibrilles. Celles-ci après l'autoduplication n'étant pas torsadées deux à deux se séparent sans modifier leur disposition hélicoïdale primitive et sans que le chromosome n'ait à subir ni élongation ni détorsion. En d'autres termes, nous postulons une analogie entre le partage des génofibrilles et celui des chromonemata d'un chromosome tel que celui d'*Holomastigotoides* [6]. Pour ce Flagellé, nous avons suggéré que l'enroulement relationnel des chromatides peut matérialiser la torsion propre du chromonema. Dans le cas des Péridiniens, il est peu probable, à l'échelle des génofibrilles, qu'une telle interprétation soit à retenir puisque ce sont les deux lots de génofibrilles et non les génofibrilles elles-mêmes qui sont liés.

A l'aide de maquettes construites en fils de laiton et inspirées du schéma que nous avons antérieurement fourni de la structure du chromosome, nous avons cherché à concrétiser les modalités du clivage tel que nous

l'imaginons. En certains points, nous dédoublons l'écheveau de génofibrilles, tout en respectant l'enroulement hélicoïdal des fibres et nous torsadons les deux écheveaux-fils. Nous réalisons ainsi le modèle grâce auquel, semble-t-il, s'interprètent les photographies qui illustrent la présente Note. Des sections obliques pratiquées dans l'écheveau, là où il se scinde, montrent les génofibrilles se disposant perpendiculairement aux trois bissectrices d'un triangle. D'autre part, pour un certain degré d'intrication des boucles appartenant aux deux lots de génofibrilles en voie d'individualisation, on constate qu'on passe insensiblement et continûment d'un lot de génofibrilles à un autre. On s'explique ainsi qu'on observe, sur les coupes, des segments chromosomiques jumelés dont bandes et interbandes sont continues d'un segment à un autre.

Chez les Péridiniens, nous n'avons pas encore obtenu de coupes passant par le centromère; toutefois, certaines intéressent les segments juxtacentromériens de chromosomes en V ayant deux bras longs, distants l'un de l'autre. Au voisinage du centromère présumé (sommet du V), les génofibrilles prennent part à la constitution de bandes et d'interbandes qui sont communes aux deux bras. Il s'agit là d'une condition rappelant celles que réalisent deux chromatides incomplètement disjointes. Les deux cas ne sauraient cependant être confondus. A la mitose du Péridinien en effet, ce sont les centromères et les régions juxtacentromériennes qui se clivent les premières. On ne saurait donc rencontrer, comme c'est le cas ici, des chromosomes, dont les seules bandes et interbandes communes aux deux bras, soient précisément celles qui avoisinent la pointe du V.

De l'étude qui précède, nous tirerons la conclusion suivante.

Chez les Péridiniens, le chromosome ne varie pas profondément de structure au cours de la mitose; il reste fait de filaments très fins et très longs, les *génofibrilles* (d'une longueur égale, semble-t-il, à celle du chromosome), qui correspondent à un faisceau de polynucléotides (hélices de Watson et Crick) et de protéines. Pendant la prophase de la pleuromitose, les fibrilles, tout en conservant leur disposition anorthospirale, se séparent en deux lots qui correspondent aux chromosomes fils.

Ces phénomènes se retrouvent-ils, et sous quelle forme, dans les noyaux des êtres pluricellulaires? C'est ce que nous tentons de découvrir.

(*) Séance du 17 mai 1965.

(1) P. P. GRASSÉ et J. DRAGESCO, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2447.
(2) P. P. GRASSÉ, A. HOLLANDE, J. CACHON et M. CACHON-ENJUMET, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1743.
(3) P. GIESBRECHT, *Zeitz. für Bakter. Parasit. Infektion. und Hyg.*, 183, 1961, p. 1-43.
(4) P. GIESBRECHT, *Vth Int. Congr. Electron. Microsc.*, Philadelphia, 1962.
(5) G. DE HALLER, E. KELLENBERGER et C. ROUILLER, *J. Microsc.*, 3, 1964, p. 624-642.
(6) P. P. GRASSÉ et A. HOLLANDE, *Ann. Sc. Nat. Zool.*, Paris, 12e série, 5, 1963, p. 749-792.

(*Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie, C. N. R. S., 105, boulevard Raspail, Paris, 6e, et Station Zoologique de Villefranche-sur-Mer, Alpes-Maritimes.*)

ENTOMOLOGIE. — *Rôle des reines sur le devenir des larves du sexe femelle chez la Fourmi* Plagiolepis pygmæa *latr.* (*Hym.* Formicidæ). Note (*) de M. **Luc Passera**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les études entreprises sur le déterminisme de l'apparition des reines chez les Fourmis envisagent deux mécanismes possibles :

1° *Origine blastogénétique.* — Les partisans de cette théorie, Wheeler (1937) ([1]), Gösswald et Bier (1954) ([2]), Bier (1954) ([3]), pensent que la différenciation en ouvrière ou reine existe déjà dans l'œuf.

2° *Origine trophogénétique.* — Pour Ezhikov (1934) ([4]), Vandel (1930, 1931) ([5]), Brian (1963) ([6]) la différenciation n'intervient qu'au cours de la vie larvaire, sous l'influence de divers facteurs externes tels que la nourriture, la présence de parasites etc.

La fourmi *Plagiolepis pygmæa* Latr. nous a semblé convenir particulièrement bien à des recherches sur le déterminisme de l'apparition des reines en raison de la différenciation précoce et très nette des larves destinées à donner ces reines. Ces larves, qui proviennent du couvain dormant (Passera, 1963) ([7]), deviennent rapidement géantes et atteignent en moyenne 2,20 mm au dernier stade. Les larves ouvrières du dernier stade ne mesurent que 1,31 mm en moyenne. Il est donc facile de distinguer ces deux types de larves de même que leurs nymphes (cocons ouvrières : 1,37 mm; cocons reines : 2,80 mm).

Le couvain dormant de *Plagiolepis pygmæa* comprend deux catégories de larves. Les unes à tégument nu (0,42 mm) représentent le premier stade larvaire. Les autres, plus grandes (0,89 mm) à tégument pileux représentent un stade plus âgé, vraisemblablement le deuxième.

Au cours de l'hiver 1964-1965, nous avons fait élever des larves du deuxième stade par des lots de 300 ouvrières. Certains lots ne possédaient que des ouvrières orphelines, d'autres possédaient en outre de 1 à 8 reines. Il y avait de 5 à 50 larves dans chaque élevage (soit de 6 à 60 ouvrières pour une larve). Nous avons retracé dans les tableaux I et II l'évolution de l'ensemble des élevages réalisés.

Tableau I.

Nombre de lots sans ♀.	Nombre de larves dormantes du stade 2 introduites.	Cocons obtenus. ♀.	Cocons obtenus. ☿.
13	240	66	0

Tableau II.

Nombre de lots avec ♀.	Nombre de larves dormantes du stade 2 introduites.	Cocons obtenus. ♀.	Cocons obtenus. ☿.
5	80	0	43

Dans le tableau III nous avons fait figurer les résultats détaillés de huit lots réalisés avec les Fourmis d'un même nid récolté le 2 février 1965.

TABLEAU III.

	Population		Nombre de larves dormantes du stade 2 introduites.	Larves ♀ obtenues.	Cocons obtenus.		Imagos obtenus.	
Lot.	☿.	♀.			☿.	♀.	☿.	♀.
1...	300	0	50	10	0	4	0	0
2...	300	0	50	23	0	17	0	8
3...	300	0	50	12	0	10	0	8
4...	300	0	20	12	0	10	0	5
5...	300	0	20	8	0	7	0	1
6...	300	0	5	5	0	2	0	1
7...	300	0	5	4	0	4	0	2
8...	100	7	50	0	22	0	22	0

L'élevage des larves dormantes du deuxième stade par des colonies orphelines produit donc des reines, alors qu'on obtient des ouvrières si la femelle est présente.

Ces données paraissent impliquer un déterminisme trophogénétique, le facteur intervenant étant vraisemblablement d'ordre alimentaire. Cette hypothèse est renforcée par une série d'observations résumées dans le tableau IV (ces élevages sont constitués seulement par des ouvrières orphelines).

TABLEAU IV.

Lot.	Nombre d'ouvrières.	Nombre de larves dormantes du stade 2 introduites.	Cocons obtenus. ☿.	♀.
1................	20	20	2	3
2................	30	30	3	5
3................	20	60	30	0

En tenant compte des résultats fournis par les élevages du tableau I, nous voyons que :

pour 6 à 60 ouvrières pour 1 larve, on obtient 100 % de cocons ♀;

pour 1 ouvrière pour 1 larve, on obtient des cocons ♀ et ☿;

pour 1 ouvrière pour 3 larves, on obtient 100 % de cocons ☿.

Il semble que ce soit la quantité de nourriture (déterminée en fait par le rapport ouvrière/larve), qui conditionne le devenir de la larve.

Cette double potentialité de la larve est illustrée aussi par le fait que nous avons obtenu à deux reprises dans des élevages sans reine, un individu intermédiaire entre la femelle et l'ouvrière. Ces caractères intermédiaires sont visibles aussi bien pour la morphologie externe que pour la morphologie interne (en particulier le nombre d'ovarioles).

Les résultats chez *Plagiolepis pygmæa* semblent plus probants que ceux relevés chez *Myrmica rubra* par Brian (1963). Cet auteur obtient 50 %

d'ouvrières + 50 % de femelles en présence de reines, alors que dans les mêmes conditions, nous obtenons 100 % d'ouvrières. Il dénombre 1/8 d'ouvrières pour 7/8 de femelles en l'absence de reines; nous comptons dans ce cas 100 % de femelles.

Gösswald et Bier (1954) ont abouti à des conclusions analogues chez *Formica rufa pratensis* (qui est monogyne ou oligogyne), encore qu'il soit délicat de distinguer l'influence de la reine de l'action de la température.

Par contre, chez *Formica rufa rufopratensis minor* Göss., qui est polygyne — comme *Plagiolepis pygmæa* — l'influence de la femelle est moindre et la caste semble fonction du dimorphisme saisonnier de l'ovogenèse.

(*) Séance du 14 juin 1965.

(1) W. M. Wheeler, *Mosaïcs and another anomalies among Ants*, Harvard University Press, 1937.

(2) K. Gösswald et K. Bier, *Insectes Soc.*, 1, 1954, p. 229-246 et 305-318.

(3) K. Bier, *Biol. Zbl.*, 73, 1954, p. 170-190.

(4) I. Ezhikov, *Amer. Naturalist*, 68, 1934, p. 333-344.

(5) A. Vandel, *Bull. biol. Fr. et Belg.*, 64, 1930, p. 457-494 et 65, 1931, p. 114-129.

(6) M. V. Brian, *Insectes Soc.*, 10, 1963, p. 91-102.

(7) L. Passera, *Insectes Soc.*, 10, 1963, p. 59-71.

(*Laboratoire d'Entomologie, Faculté des Sciences, 118, route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

PROTISTOLOGIE. — *Étude, au microscope électronique, de la spore de* Metchnikovella hovassei *n. sp.; appartenance des* Metchnikovellidæ *aux Microsporidies.* Note (*) de M. **Émile Vivier**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'étude de l'ultrastructure des spores de *Metchnikovella hovassei* n. sp., parasite intracytoplasmique de la Grégarine *Lecudina pellucida* permet d'établir l'appartenance des *Metchnikovellidæ* aux Microsporidies. En effet, ces spores présentent une tige axiale dont la morphologie est homologue à celle du manubrium et du filament polaire des Microsporidies déjà examinées au microscope électronique.

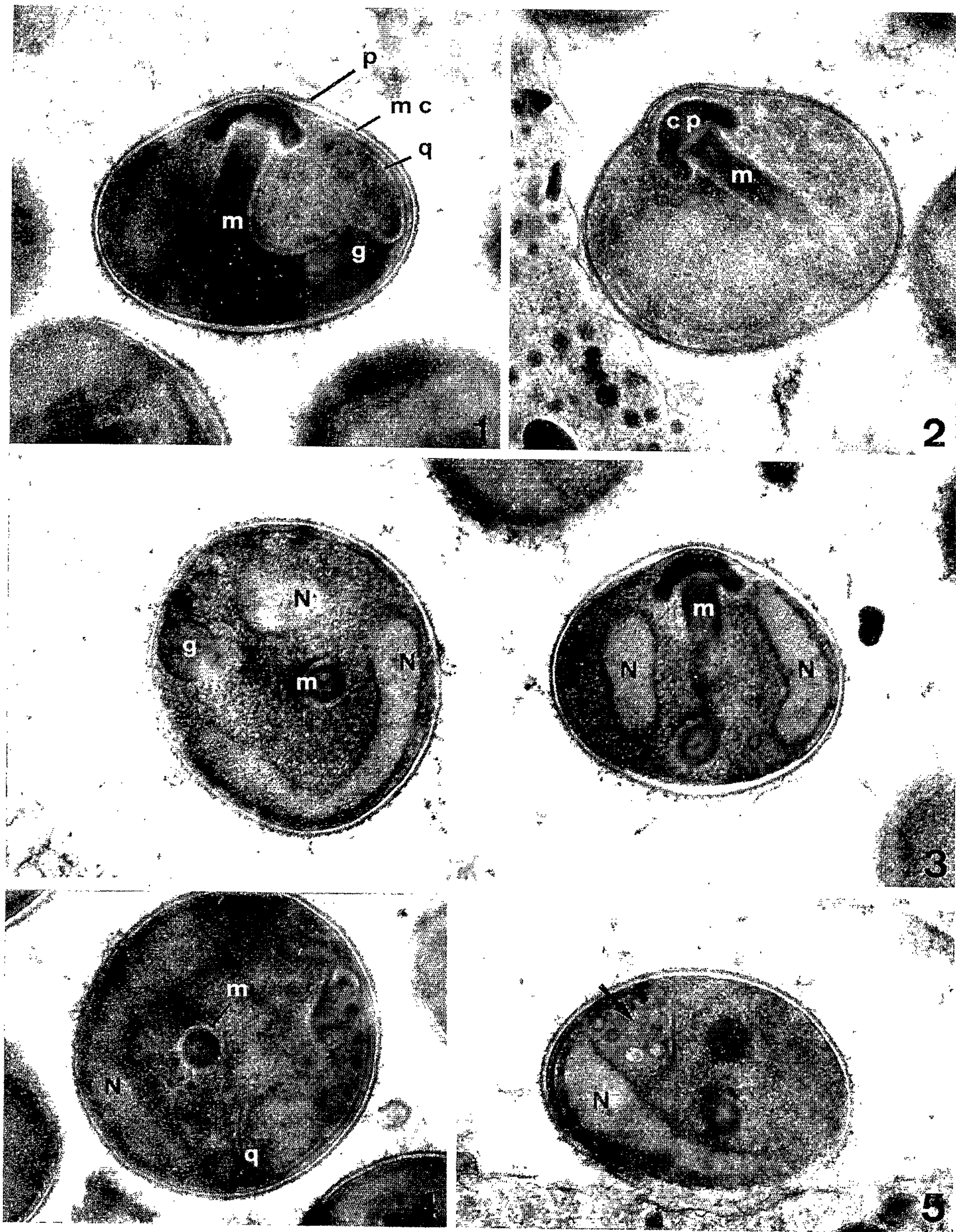
Le genre *Metchnikovella* a été créé par Caullery et Mesnil ([2]) pour des organismes parasites des Grégarines. Une revue de ces organismes, effectuée plus tard par ces mêmes auteurs ([3]) établissait l'existence d'une dizaine d'espèces chez diverses Grégarines parasites d'Annélides Polychètes. Cependant les affinités de ces hyperparasites restaient énigmatiques; Caullery ([1]) en fait mention en étudiant la classe des Haplosporidies tout en remarquant que c'est peut-être plutôt des Champignons qu'il conviendrait de rapprocher ces organismes. Ainsi la position systématique des *Metchnikovellidæ* restait, jusqu'à ce jour, totalement indéterminée, cette incertitude étant due essentiellement à leur petitesse qui ne permettait pas une étude précise en microscopie optique.

Au cours de recherches sur les Sporozoaires parasites des Polychètes, nous avons rencontré dans la Grégarine *Lecudina pellucida* (Köll.) Mingazzini, parasite intestinal de *Perinereis cultrifera* Grübe, des organismes comparables à ceux décrits par Caullery et Mesnil ([2]). L'observation montre qu'il s'agit d'une forme voisine de *Metchnikovella nereidis* trouvée par ces auteurs ([3]) chez une Grégarine du Polychète *Platynereis dumerilii*; cette Grégarine, assimilée par eux à *Lecudina pellucida* appartient en réalité à une espèce différente encore inédite (Schrevel, études en cours). Il est donc logique d'admettre que les parasites de ces deux espèces de Grégarines,

Explication de la Planche.

1, Vue d'ensemble de la spore montrant la disposition des éléments axiaux (G × 27 900). — 2, Coupe montrant en particulier la coiffe apicale (corps polaire) du manubrium (G × 27 900). — 3, Vue montrant, *à gauche*, une coupe équatoriale de la spore avec le noyau en fer à cheval, et, *à droite*, une coupe presque méridienne montrant des portions de noyau de part et d'autre de l'axe central (G × 27 900). — 4, Vue équatoriale montrant en particulier le manubrium en coupe transversale; noter les structures concentriques de celui-ci (G × 27 900). — 5, Coupe montrant des structures circulaires dans une région cytoplasmique plus claire entourée par la queue du manubrium (flèche) (G × 27 900).

p, paroi extérieure de la spore; *mc*, membrane cellulaire du sporoplasme; *m*, manubrium; *g*, gland postérieur du manubrium; *q*, queue prolongeant le gland; *cp*, corps polaire (coiffe apicale); *N*, noyau.


p
m c
q
m
g
1
c p
m
2
N
g
m
N
m
N
N
3
m
N
q
N
5

s'ils appartiennent au même genre, sont d'espèces différentes; le nom de *Metchnikovella hovassei* [14] est proposé pour cette nouvelle espèce.

L'étude au microscope électronique des Grégarines parasitées a permis de trouver de multiples stades du cycle de *Metchnikovella hovassei*. Ces travaux ont comporté la fixation au glutaraldéhyde, la post-fixation osmique, l'inclusion à l'épon, la coloration à l'acétate d'uranyle et au plomb et enfin l'examen au microscope électronique Hitachi HU 11 A [13].

Les spores (*pl.* I) présentes dans les sporoblastes sont de forme subsphérique ou ovoïde. Leurs dimensions se situent aux environs de 1,25 μ pour leur petit axe et de 1,75 μ pour leur grand axe.

La paroi est constituée d'une enveloppe externe opaque d'environ 180 Å d'épaisseur, qui forme une sorte de sac à l'intérieur duquel est placée la cellule. Entre l'enveloppe externe et la membrane cytoplasmique existe un espace structuralement vide d'environ 250-300 Å de largeur.

Placée à peu près exactement dans le petit axe de la spore se trouve une tige cylindrique (*fig.* 1) qui porte à l'une de ses extrémités une coiffe apicale (*fig.* 2) et qui, à l'autre extrémité, se recourbe le long de la paroi, se renfle en un gland épaissi qui se continue ensuite par un prolongement rétréci appliqué sur une certaine distance le long de la membrane. Cette tige axiale est formée de couches concentriques (*fig.* 3 et 4) dont la structure et la disposition sont comparables à celles qui constituent le manubrium et le filament polaire des Microsporidies déjà examinées au microscope électronique [[5] à [12]]. La coiffe apicale qui emboîte la tige axiale à l'une de ses extrémités paraît être l'homologue du corps polaire des Microsporidies et correspond au système d'ancrage du filament.

Seuls la tige axiale et le gland postérieur possèdent une structure en couches concentriques; la queue, de structure homogène, semble correspondre à un prolongement de la partie corticale des structures précédentes. Dans la région cytoplasmique, souvent plus pauvre en ribosomes, entourée par cette queue (*fig.* 5), sont placés des éléments à contour circulaire, d'environ 0,1 μ de diamètre, qui montrent une double paroi et contiennent parfois des granules plus ou moins denses aux électrons. Ces structures ressemblent aux coupes transversales de filament polaire telles qu'elles sont décrites dans divers travaux sur les Microsporidies. L'absence d'observation de profils longitudinaux correspondants chez *Metchnikovella hovassei*, si elle s'oppose pour l'instant à une telle interprétation, pourrait s'expliquer par un enroulement du filament en un peloton lâche qui, en coupe, ne fournirait que des sections transversales.

Le noyau (*fig.* 3), qui paraît unique (dans la limite des observations effectuées, c'est-à-dire en l'absence de coupes sériées), est placé dans la zone équatoriale correspondant au grand axe de la spore. En forme de fer à cheval ou de bissac, il entoure presque complètement le manubrium; sa structure paraît homogène, finement grenue. Le cytoplasme, outre les

structures précédemment décrites, ne contient en fait de constituants figurés que des ribosomes extrêmement denses, sans trace de mitochondries, ni d'appareil de Golgi.

Par la structure de la spore, et plus spécialement par la présence du filament polaire, les *Metchnikovellidæ* se rattachent donc aux Microsporidies et doivent être rangées aux côtés des familles à spores cylindriques ou ovoïdes ne comportant qu'un seul noyau. De même que chez les autres Microsporidies examinées au microscope électronique, il n'y a pas de capsule polaire (au sens conventionnel du terme) dans les spores; par contre, le polaroplaste et la vacuole postérieure signalés par différents auteurs comme des éléments de la spore des Microsporidies n'ont pas été retrouvés sur nos images, mais peut-être ces éléments correspondent-ils à un stade de maturité différent de celui des spores de *Metchnikovella* examinées. Ces spores se distinguent enfin par leur taille extrêmement réduite, qui paraît être la plus petite de celles des Microsporidies connues.

(*) Séance du 14 juin 1965.

(1) M. Caullery, *in Traité de Zoologie*, par P.-P. Grassé, I, fasc. II, 1953, p. 930-931.

(2) M. Caullery et F. Mesnil, *C. R. Soc. Biol.*, 10e série, 4, 1897, p. 960-962.

(3) M. Caullery et F. Mesnil, *C. R. Soc. Biol.*, 77, 1914, p. 527-532.

(4) M. Caullery et F. Mesnil, *Ann. Inst. Pasteur*, 33, 1919, p. 209-240.

(5) A. Huger, *J. Insect Pathol.*, 2, 1960, p. 84-105.

(6) R. R. Kudo et E. W. Daniels, *J. Protozool.*, 10, n° 1, 1963, p. 112-120.

(7) J. Lom et J. Vavra, *Proc. 1st Intern. Congr. Protozool.*, Prague, 1961, *in Progress in Protozoology*, Publ. Czechosl. Acad Sc., 1963, p. 487-489.

(8) J. Lom et J. Vavra, *Acta Protozoologica*, 1, 1963, p. 81-90.

(9) P. de Puytorac, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2600.

(10) P. de Puytorac et M. Tourret, *Ann. Parasit. Hum. et Comp.*, 38, n° 6, 1963, p. 861-874.

(11) P. de Puytorac, *J. Microsc.*, 1, n° 1, 1962, p. 39-46.

(12) J. Weiser, *J. Insect Pathol.*, 1, 1959, p. 52-59.

(13) La préparation du matériel a été faite en collaboration avec J. Schrevel (Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Lille) et A. Petitprez (Laboratoire de Microscopie électronique de l'Institut Pasteur de Lille).

(14) En hommage à M. R. Hovasse, Professeur de Zoologie à la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, à l'occasion de son départ en retraite.

(*Institut de Zoologie, Service de Protistologie, Faculté des Sciences, 23, rue Gosselet, Lille* et *Laboratoire de Microscopie électronique de l'Institut Pasteur de Lille, Nord.*)

CYTOLOGIE. — *Origine des spermatozoïdes non typiques de* Trivia arctica (*Montagu*) (*Mollusque Prosobranche*), *et des noyaux à « chromatine disposée en couronne » des spermatides*. Note (*) de Mme **Liliane Renault**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'étude de la formation des spermatides typiques et non typiques chez *Trivia arctica* a permis de dégager un schéma de l'évolution nucléaire qui peut intéresser différents autres groupes zoologiques.

Dans une Note précédente [1], nous avons fait connaître l'existence de spermatozoïdes non typiques chez *Trivia arctica*, spermatozoïdes qui naissent par déroulement du noyau des spermatides et non comme dans le type normal, par allongement simple.

Nous sommes actuellement en mesure de préciser le mécanisme qui préside à la détermination de ces formes de spermies. En outre, il nous est apparu que les noyaux qui, dans les spermatides, montrent une répartition périphérique de leur chromatine, formes très souvent décrites dans les travaux sur la spermatogenèse de nombreux animaux, ont une origine très particulière non encore reconnue à notre connaissance.

Dans l'espèce considérée, l'évolution des éléments germinaux ne montre pas de particularité notable jusqu'à la télophase de la mitose homéotypique qui précède la formation des spermatides.

Lors de la télophase en effet, les chromosomes qui, depuis la fin de la métaphase, forment dans chacune des deux cellules filles, un groupe assez dense, tendent à se disposer en calottes opposées par leurs sommets (*fig.* 1 et 2). C'est à ce stade précis que semblent diverger les deux lignées qui aboutissent aux spermatozoïdes typiques et atypiques sous l'influence vraisemblable du centrosome. Ce corpuscule qui n'était pas colorable pendant la mitose, devient de plus en plus visible (hématoxyline ferrique, fuchsine d'Altmann) et sa position par rapport au noyau est étroitement liée à l'évolution de chacune des deux lignées.

Lignée non typique. — Le centriole adhère au bord aminci du noyau qui, sur coupes, apparaît comme un croissant (*fig.* 3). Celui-ci s'allonge en s'incurvant jusqu'à former un anneau presque complet (*fig.* 4), le centrosome se trouvant placé à l'extrémité apicale du futur spermatozoïde.

Lignée typique. — La calotte nucléaire prend graduellement la forme d'un globe à paroi mince, dont l'ouverture, de plus en plus étroite, n'est pas toujours très apparente. Le centriole, qui se trouvait d'abord au fond de la calotte (*fig.* 5), ne semble pas occuper une position fixe (*fig.* 6), mais lorsque cette calotte est devenue un globe encore ouvert, il vient se placer au centre de son orifice. Il est devenu particulièrement volu-

mineux ainsi que l'archoplasme. C'est à ce stade approximativement que les noyaux apparaissent sur les préparations comme des formations plus ou moins annulaires. Nous avons pu observer peu après, une et parfois deux divisions centriolaires.

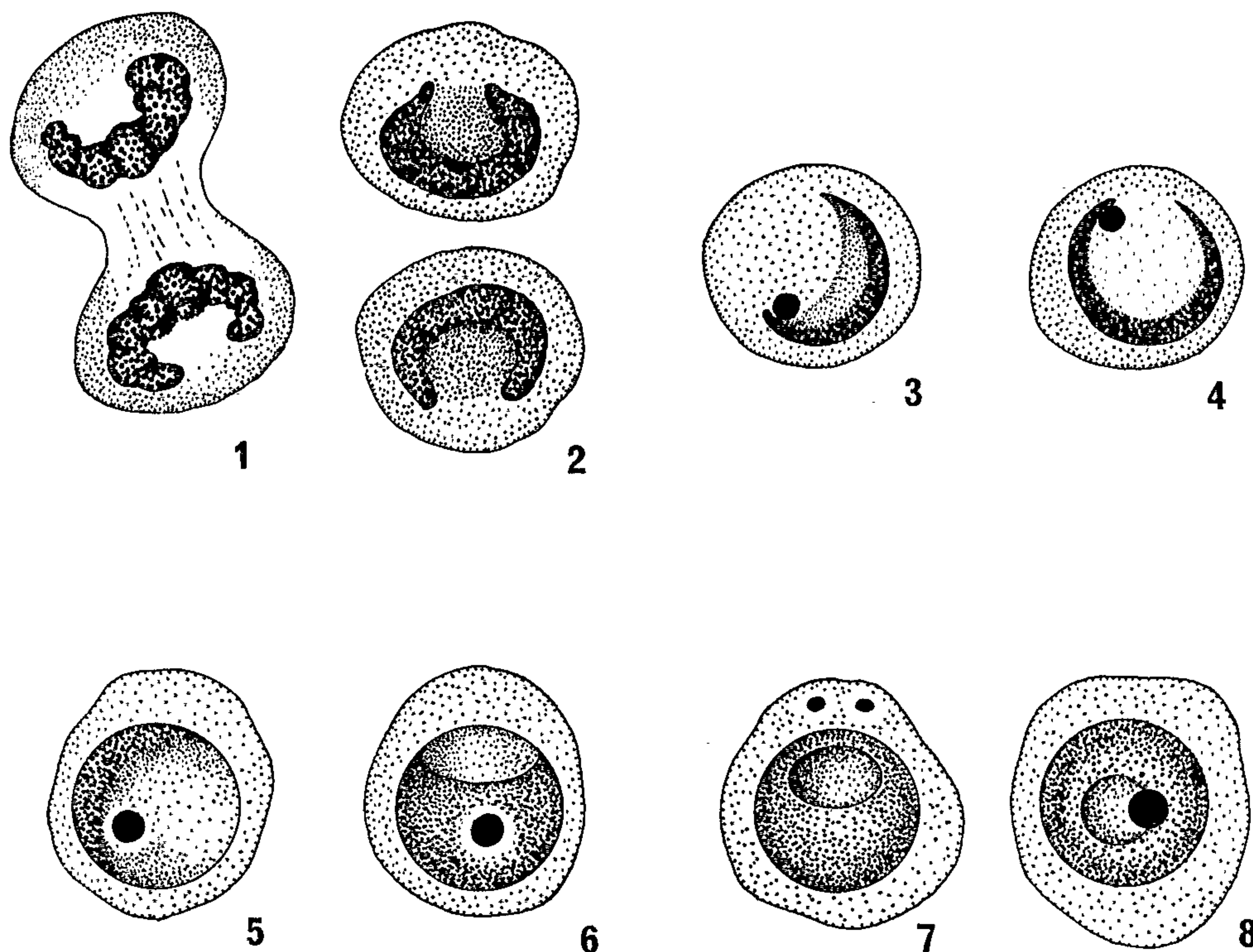


Fig. 1. — Télophase de mitose homéotypique montrant la disposition en calotte des chromosomes confluents.

Fig. 2. — Formation des noyaux en calotte des jeunes spermatides.

Fig. 3 et 4. — Spermatides atypiques montrant la position particulière du centrosome. Deux stades d'évolution du noyau en croissant.

Fig. 5 à 8. — Spermatides typiques montrant la fermeture progressive de la calotte nucléaire qui se transforme en globe creux.

Fig. 5 : Le centrosome est placé au fond de la calotte nucléaire.

Fig. 6 : Le centrosome est entouré par le noyau et libre dans la vésicule qu'il délimite.

Fig. 7 : Le centrosome s'est divisé en deux après être sorti de la cavité délimitée par le noyau.

Fig. 8 : Stade où le centrosome est encore à l'intérieur du globe nucléaire mais proche de l'orifice par lequel il va sortir.

Discussion. — L'étude de la spermiogenèse de *Trivia arctica* nous a conduit à modifier la conception que nous avions de la morphologie du noyau des jeunes spermatides. Des deux modalités observées, l'une montre un aspect particulier de la détermination de spermatozoïdes non typiques chez *Trivia*, mais vraisemblablement aussi chez d'autres Prosobranches (2).

En ce qui concerne le second mode d'évolution du noyau, il pourrait avoir une portée beaucoup plus générale, dépassant largement le cadre des Mollusques. De nombreuses figures publiées notamment sur les Arthropodes évoquent de façon remarquable, par leur noyau à « chromatine périphérique », disposée en croissant ou en anneau au sein duquel se voit un corpuscule centriolaire diversement interprété, le mode d'évolution que nous avons décrit. Nos préparations montrent à l'évidence que le centrosome initialement libre dans la concavité du noyau en sort avant que les bords de celui-ci se soient refermés.

Il est à noter qu'à ce stade succède par diminution de volume, le stade où les noyaux ne présentent plus qu'une cavité axiale plus ou moins réduite et paraissent assez uniformément colorables.

Nous espérons pouvoir sous peu préciser l'évolution du centrosome.

(*) Séance du 9 juin 1965.
(1) L. Renault et A. Franc, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 252.
(2) L. Renault, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4367.

(Laboratoire de Biologie animale C.P.E.M.IV, Faculté des Sciences, 55, rue de Buffon, Paris, 5e.)

CYTOLOGIE. — *Étude au microscope électronique du vaisseau dorsal de* Locusta migratoria. Note (*) de MM. **Jules A. Hoffmann** et **Claude Lévi**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le muscle cardiaque de *Locusta migratoria* est entouré du côté interne par des cellules conjonctives formant un endothélium, dont il est séparé par des pseudo-membranes fibrillaires et par des fibres de collagène. Du côté externe d'autres cellules exothéliales forment un revêtement lâche; entre elles s'insinuent des cellules péricardiales et des cellules sanguines, les pseudo-membranes fibrillaires y sont également nombreuses.

En 1857, Leydig (1) décrit dans le cœur de larves de Diptères, une épaisse couche musculaire, bordée extérieurement par une adventice de nature conjonctive et intérieurement par un « endocarde » de nature épithéliale. Graber (2), par la suite, étudiant le vaisseau dorsal d'Orthoptères, nie l'existence d'une couche interne propre; il interprète l' « endocarde » comme un épaississement du sarcolemme. Vosseler (3) décrit la même assise comme étant formée de fibres musculaires longitudinales. Successivement Bergh (4) chez les Éphémères, Zawarzin (5) chez les Odonates, Lebrun (6) et Wettinger (7) chez les Diptères, Kuhl (8) chez les Coléoptères, Freudenstein (9) et Snodgrass (10) chez les Hyménoptères admettent les interprétations de Graber et nient l'existence d'une couche cellulaire interne par rapport au muscle cardiaque. D'autre part, Whitten (11) note que les cellules péricardiales sont rattachées au cœur par des bandes de tissu connectif acellulaire.

Il nous a paru intéressant d'étudier au microscope électronique la structure cellulaire et acellulaire de l'enveloppe du muscle cardiaque et ses rapports éventuels avec les cellules péricardiales et les cellules de l'espace péricardiaque.

Nous avons étudié le cœur de larves du Ve stade et de jeunes adultes des deux sexes de *Locusta migratoria*. Les fixations ont été faites dans un mélange à parts égales d'acide osmique à 2 %, et de tampon phosphate à pH 7,6. Les inclusions ont été effectuées dans l'araldite et les coupes colorées au plomb selon Millonig (12).

Les cellules musculaires cardiaques forment un cylindre creux dont les parois externe et interne sont nettement festonnées. La couche de revêtement externe du tube cardiaque correspond à l'adventice des auteurs précités. Elle est séparée des cellules musculaires par une zone à arrangement lâche de pseudo-membranes très finement fibrillaires. Les cellules

Explication des Planches.

Planche I.

Côté interne du vaisseau dorsal. *Locusta migratoria*, jeune adulte. (G × 13 750.)

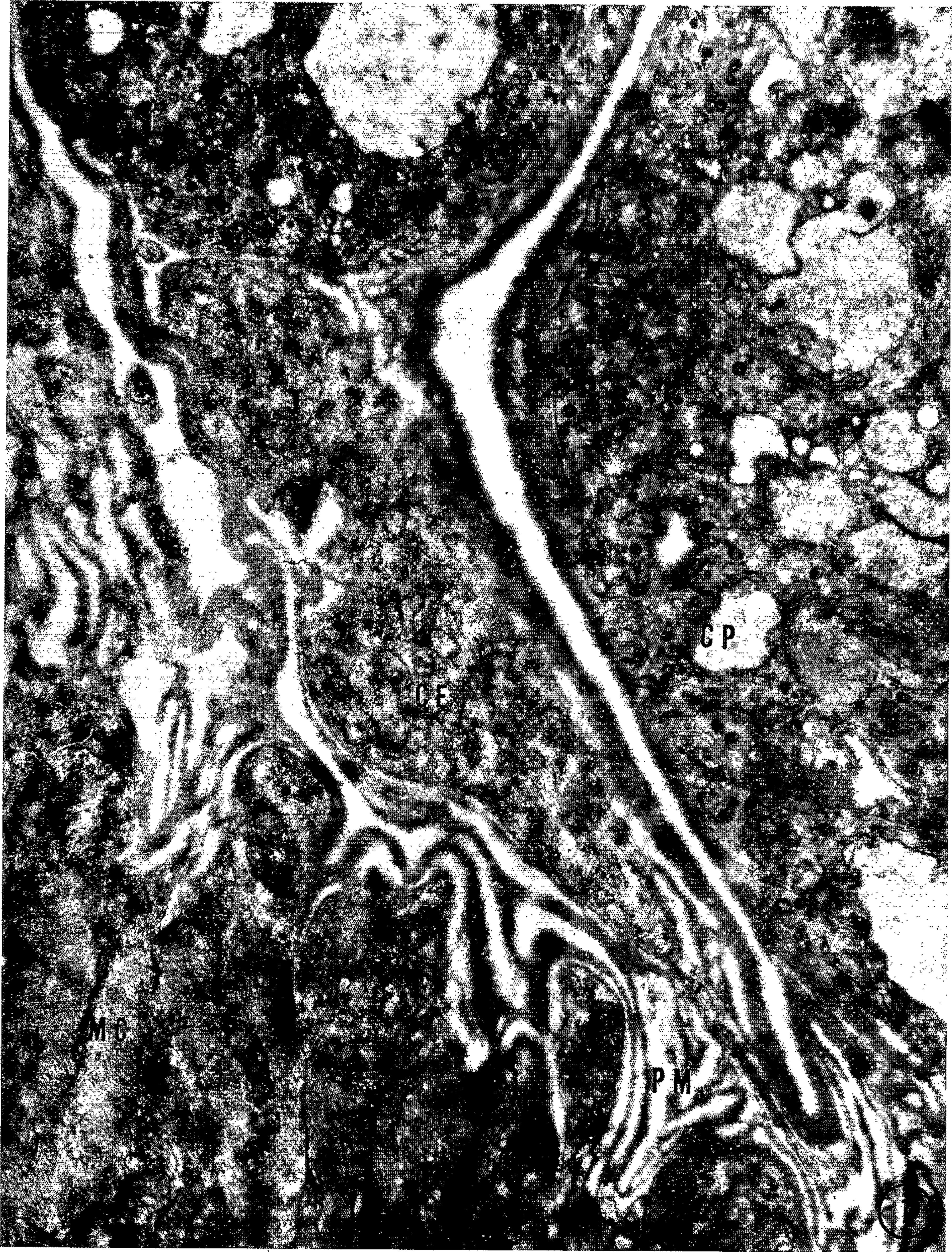

CP
CE
MC
PM

Planche II.

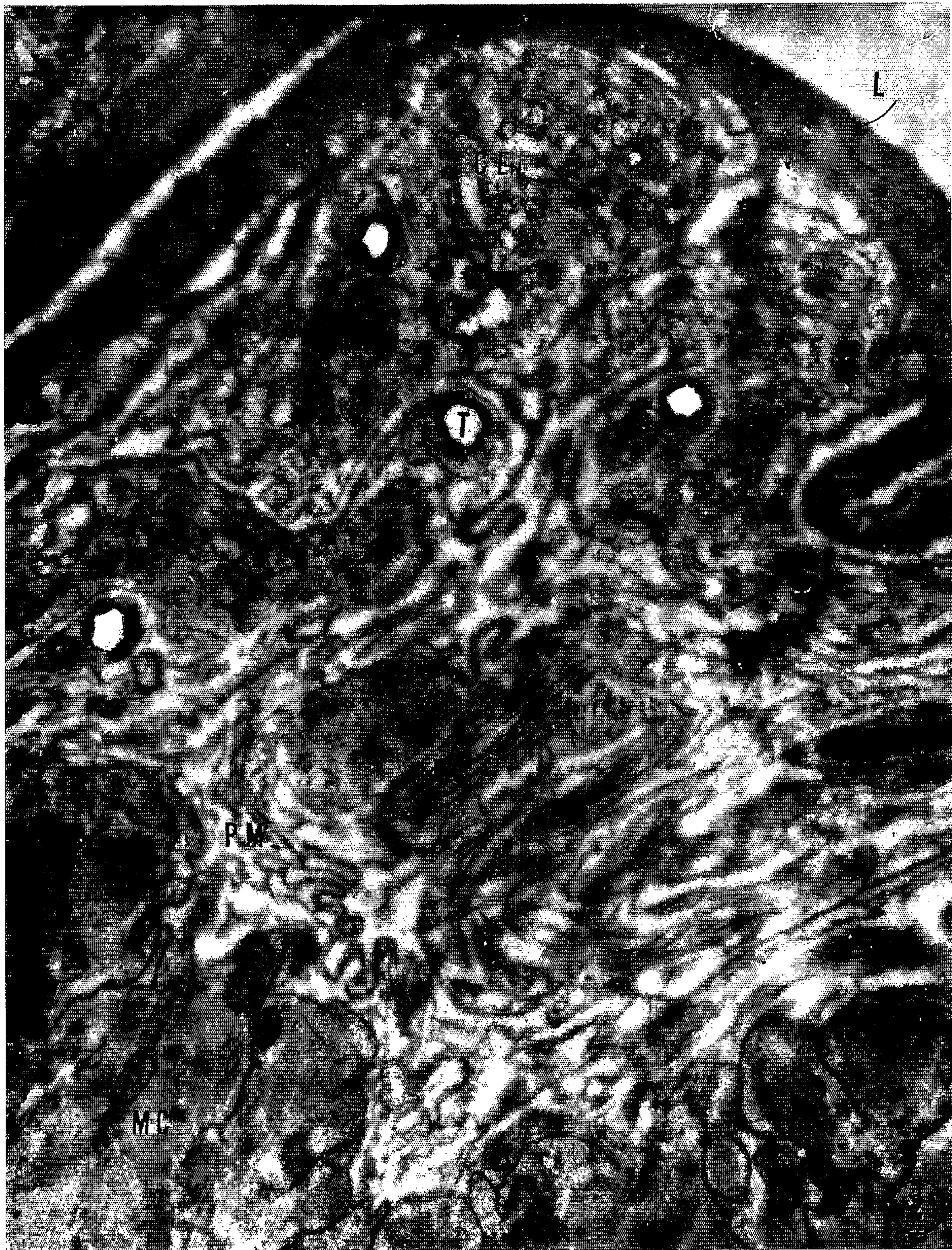


Planche II.

Schéma du vaisseau dorsal de *Locusta migratoria*. — *CEn*, cellule endothéliale; *CEx*, cellule exothéliale; *CP*, cellule péricardiale; *FC*, fibres de collagène; *L*, lumière du vaisseau dorsal; *MC*, muscle cardiaque; *PM*, pseudo-membranes; T, trachéoles.

conjonctives de cette couche sont de forme irrégulière. Le noyau est polymorphe, le cytoplasme peu abondant. Les cellules paraissent riches en ergastoplasme et renferment quelques mitochondries.

L'adventice paraît être une couche discontinue et irrégulière, qui s'interrompt de place en place, qui permet aux cellules péricardiales, entre autres, de s'appuyer directement sur les pseudo-membranes. Ces arrangements

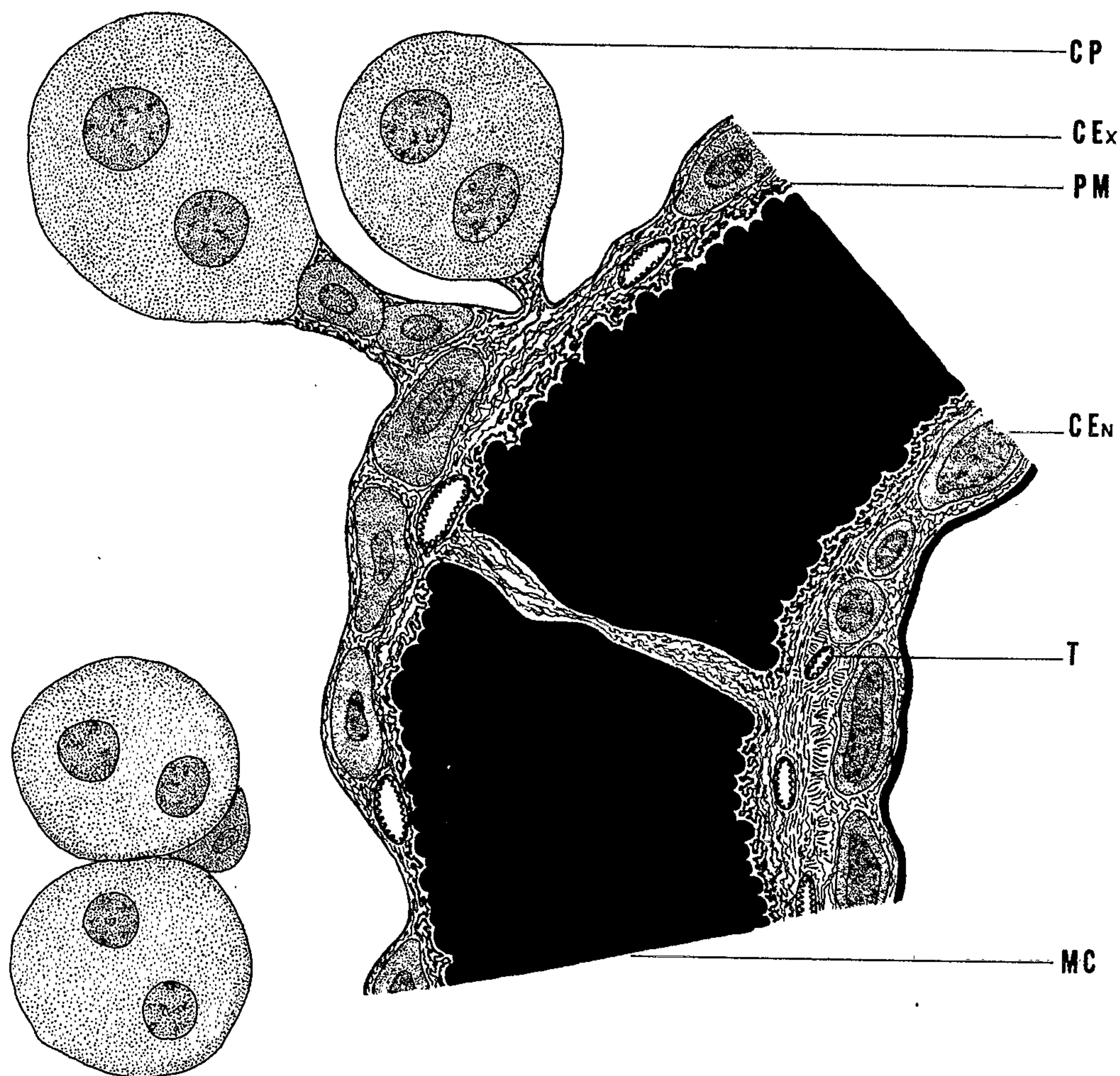


Fig. 1. — Côté externe du vaisseau dorsal. *Locusta migratoria*, jeune adulte. (G × 13 750).

pourraient permettre le passage des cellules péricardiales aux fibres musculaires cardiaques de substances cardioaccélératrices postulées par Davey [13]. Les cellules péricardiales piriformes qui, en histologie, semblent fixées au cœur, représentent en réalité un complexe : des cellules de l'adventice

forment en effet des sortes de pédoncules reliant une ou plusieurs cellules péricardiales au muscle cardiaque. Le pédoncule est entouré du système pseudo-membranaire (*fig.* 1). Des cellules sanguines peuvent également s'interposer entre les cellules de l'assise externe.

Du côté de la lumière du vaisseau, le muscle cardiaque est revêtu d'une assise cellulaire continue et sinueuse dont les cellules sont nettement séparées des cellules cardiaques par une zone à pseudo-membranes, identique à la zone péricardiaque. Par endroits, les deux zones communiquent à travers la paroi musculaire entre les cellules cardiaques. Il peut s'y glisser des cellules de type conjonctif. Les cellules de la couche interne sont de forme et de dispositions très irrégulières. Assez pauvres en cytoplasme, elles renferment un noyau allongé et subsphérique et sont surtout caractérisées par un ergastoplasme abondant, dont les ribosomes sont fréquemment disposés en spirale. Ces cellules sont entourées de pseudo-membranes, mais on observe aussi de nombreuses fibres de collagène à leur périphérie. Elles fonctionnent donc certainement comme des fibroblastes. La couche interne du vaisseau dorsal est limitée sans discontinuité par une épaisse couche fibrillaire homogène, colorable au PAS, dont la structure est semblable à celle des pseudo-membranes. Du côté interne comme du côté externe du muscle cardiaque, des terminaisons trachéolaires s'insinuent dans les zones à pseudo-membranes avec les cellules conjonctives. Leur diamètre est supérieur du côté externe.

Il résulte de cette description que le muscle cardiaque est revêtu intérieurement d'une assise à la fois cellulaire et pseudo-membranaire. Par sa situation, sa continuité et ses caractéristiques cellulaires, cette assise paraît mériter la désignation d'endothélium cardiaque.

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) F. Leydig, *Z. Wiss. Zool.*, 3, n° 4, 1851.
(2) V. Graber, *Arch. f. microsc. Anat.*, 9, 1872.
(3) J. Vosseler, *Muskeln der Arthropoden*, Tubingen, 1891.
(4) R. S. Bergh, *Anat. Hefte*, XIX, 1902.
(5) A. Zawarzin, *Zeitsch. f. wiss. Zool.*, 97, 1911.
(6) H. Lebrun, *La Cellule*, 37, 1926.
(7) O. Wettinger, *Z. wiss. Zool.*, 129, 1927.
(8) W. Kuhl, *Zool. Jahrb.*, Anat. Abt., 46, 1924.
(9) K. Freudenstein, *Z. wiss. Zool.*, 132, 1928.
(10) R. E. Snodgrass, *Anatomy of the Honey Bee*, New York.
(11) J. Whitten, *Gen. Comp. Endocr.*, 4, 1964.
(12) J. Millonig, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 11, 1961.
(13) K. G. Davey, *Quart. J. micr. sc.*, 103, 1962.

(*Laboratoire de Biologie générale, Faculté des Sciences,*
12, rue de l'Université, Strasbourg, Bas-Rhin
et Département des Applications biologiques, C. R. N.,
Strasbourg-Cronenbourg.)

CYTOLOGIE. — *Inclusion intranucléaire dans le trophozoïte de la forme érythrocytique du* Plasmodium berghei *chez le Rat par absorption de chloroquine.* Note (*) de MM. **Roger Ladda** et **John Arnold**, présentée par M. Albert Policard.

L'effet *in vitro* de la chloroquine s'est manifesté par la formation d'une inclusion intranucléaire composée d'une matière à fines particules qui paraissent similaires aux particules de la ribonucléoprotéine du cytoplasme. L'inclusion est comme nucléolaire. Ceci est particulièrement intéressant puisque le trophozoïte normal ne montre pas de nucléoles.

Le développement des lignées de *Plasmodium faciparum* à travers le monde, a stimulé la réévaluation du mécanisme de l'action de la chloroquine, 4-aminoquinoline. La chloroquine s'attache fortement aux nucléates et aux nucléoprotéines ([1]), et altère la biosynthèse du DNA et du RNA plasmodial ([2]). Des études antérieures *in vivo* de morphologie, à la microscopie ordinaire de l'effet de la chloroquine ont décrit les agglutinations de pigment et la vacuolisation du cytoplasme, mais aucune altération nucléaire n'a été détectée ([3]).

Ce rapport décrit l'effet, *in vitro*, de la chloroquine sur le noyau du trophozoïte de *P. berghei.*

Technique. — La lignée de *P. berghei* employée dans cette étude, originairement obtenue grâce au Docteur Carter Diggs, du Walter Reed Army Institute of Research, a été conservée dans les rats mâles Sprague-Dawley dans ce laboratoire.

Un sérum provenant de rats normaux a été rassemblé, on y a ajouté du diphosphate de chloroquine (à base de 62,01 %) dans des quantités de 5, 1, 0,5, 0,05, 0,0005, 0,00005 mg de base par millilitre de sérum. Les cellules rouges parasitées des rats ont été rassemblées et placées dans un sérum traité (0,1-0,2 ml de cellules rouges parasitées par 2 ml de sérum) qu'on a laissé reposer à la température de la chambre. Des prélèvements de cellules ont été faits à 0, 1, 3, 10, 30, 60 et 90 mn, puis étalés en frottis pour la microscopie ordinaire et fixés pour la microscopie électronique. Des échantillons de contrôle étaient pris à chaque période de temps. Le glucose du sérum a diminué seulement de 15 % pendant le test, tandis que le pH du sérum est resté constant. La subinoculation des parasites traités dans des souris CFW, a produit des infections à chaque concentration de la drogue, indiquant que les parasites altérées conservaient leur viabilité.

Pour la microscopie électronique, les cellules étaient fixées dans 1,33 % de tétroxide d'osmium dans un tampon S. collidine, pH 7,4, pendant 30 mn ([4]), déshydratées dans des bains d'étahanol gradué et incluses dans l' « epon » ([5]). Le tissu était coupé avec un diamant sur l'ultramicrotome Porter-Blum et monté sur des grilles de cuivre sans

substrat. Les sections étaient colorées dans une solution d'acétate d'uranyl saturé dans 60 % d'éthanol, pendant 1 ou 2 h, légèrement enduites de carbone, et vues dans un microscope électronique Hitachi HU-11 A à 75 kV.

Résultats. — Le trophozoïte normal (*fig.* 1) a un noyau qui ne montre pas de nucléoles [(6), (7), (8)]. Le nucléoplasme a une densité semblable à celle du cytoplasme et ne s'identifie à un noyau que par la double membrane contournant sa structure. Cette double membrane est, par endroits, interrompue par les pores nucléaires. A la suite de son exposition à la chloroquine de 0,05 mg/ml (50 mg/l) à 0,5 mg/ml (500 mg/l), la grandeur totale du noyau paraît décroître et la densité du nucléoplasme augmente comparée au cytoplasme (*fig.* 2). Les pores nucléaires deviennent beaucoup plus prononcés et la double membrane nucléaire se dilate largement. Une inclusion intranucléaire composée de fines particules se forme rapidement moyennant 1 à 3 mn d'exposition à la drogue. Les particules mesurent de 150 à 250 Å et paraissent semblables aux particules de ribonucléoprotéine. L'inclusion présente l'apparence d'un nucléole.

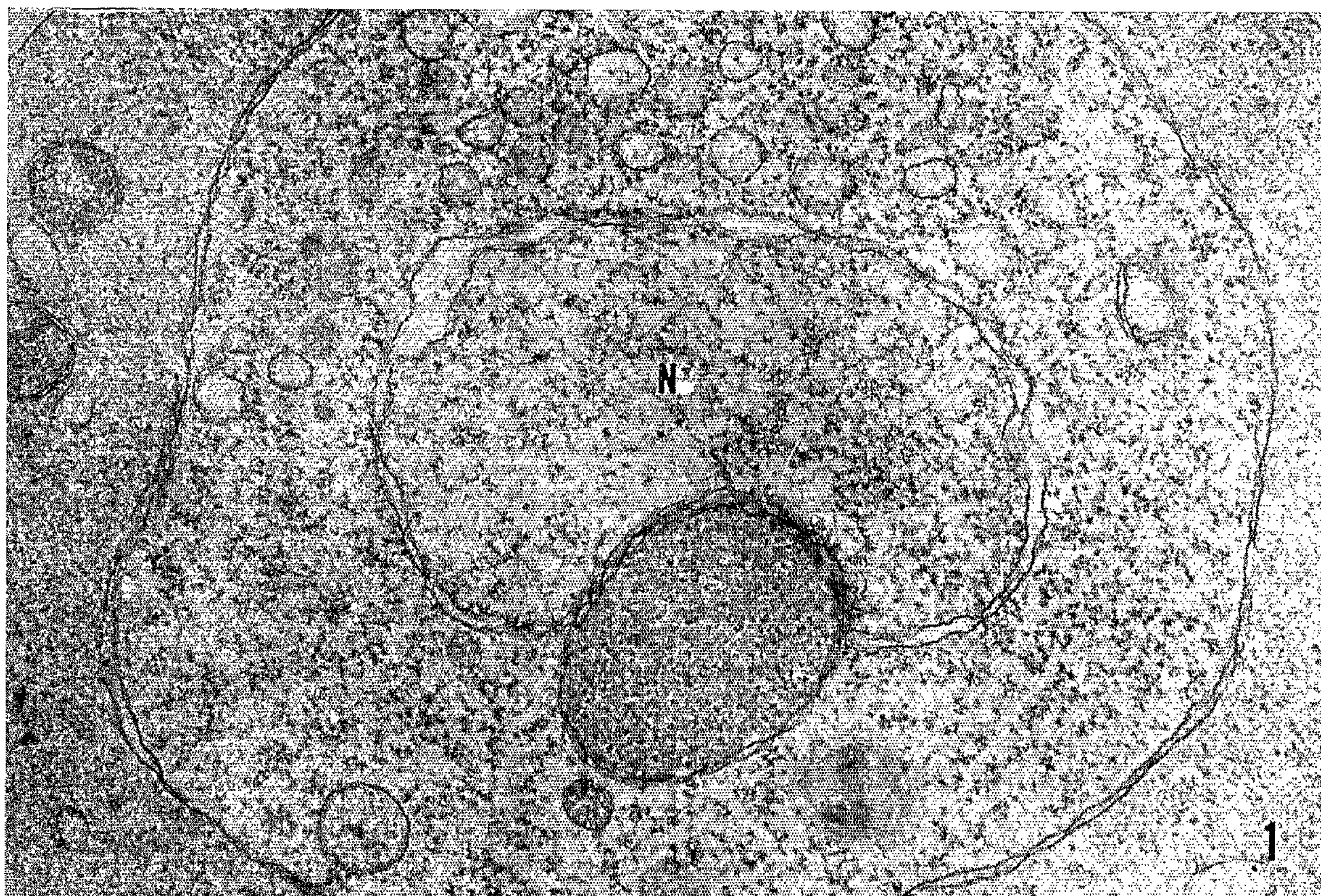
A la microscopie ordinaire, le cytoplasme de la cellule traitée à la chloroquine est plus basophile que les contrôles parallèles. L'altération du cytoplasme ultrastructural est caractérisée par une perte : le réticulum vésiculeux rugueux endoplasmique perd les particules génératrices de la membrane. Cependant, les particules de ribonucléoprotéine augmentent énormément en nombre et s'éparpillent sans ordre à travers le cytoplasme formant de temps en temps des dessins en rosettes. La formation accrue de basophilie et de RNP peut indiquer une potentialité de synthèse de protéine dans la cellule affectée.

A de plus hautes concentrations de chloroquine, 1 mg/ml (1000 mg/l) à 5 mg/ml (5 000 mg/l), la matière de ribonucléoprotéine basophile forme de vastes conglomérats dans le cytoplasme aussi bien que dans le noyau (*fig.* 3 et 4). Le dépôt nucléaire est distinctement différent de l'inclusion d'apparence nucléolaire vue à de plus basses concentrations de drogue. La cellule rouge réceptrice contient aussi cette matière, semblable à la matière du conglomerat RNP produit par Jensen et Moreno dans des réticulocytes intoxiqués de plomb, visibles au bleu de crésyl (9). La figure 3

EXPLICATION DES PLANCHES.

Fig. 1. — Trophozoïte normal intracellulaire en forme d'anneau. Remarquer le noyau (N) et le nucléoplasme réticulé. (G × 39 500.)

Fig. 2. — Trophozoïte traité par la drogue, après 90 mn d'exposition à 0,05 par millilitre de diphosphate de chloroquine. Le noyau (N) contient une inclusion de forme nucléolaire (nuc). Remarquer les pores nucléaires accentués (np) et l'apparence du cytoplasme altérée en comparaison avec la figure 1. (G × 41 000.)


N
1

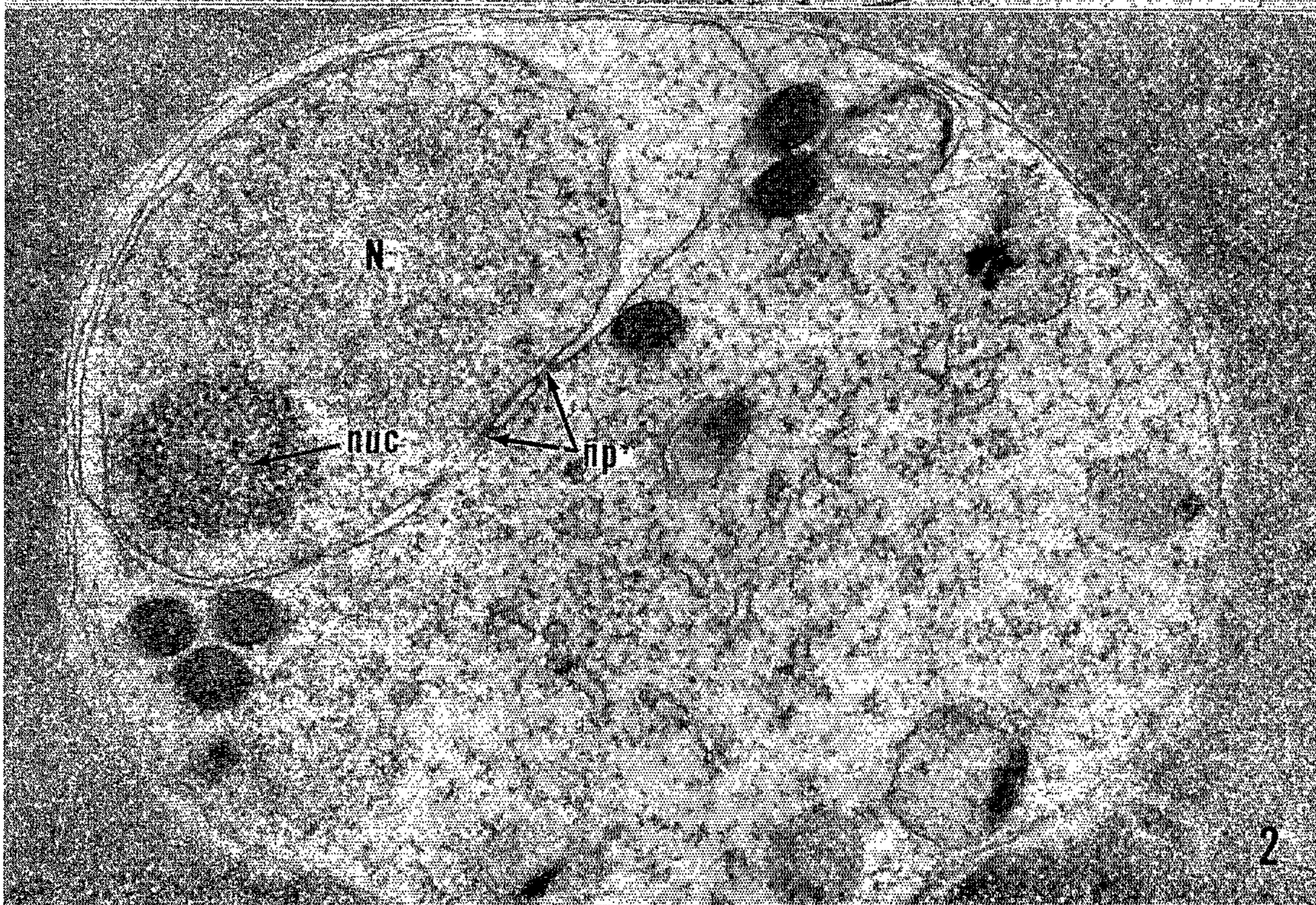
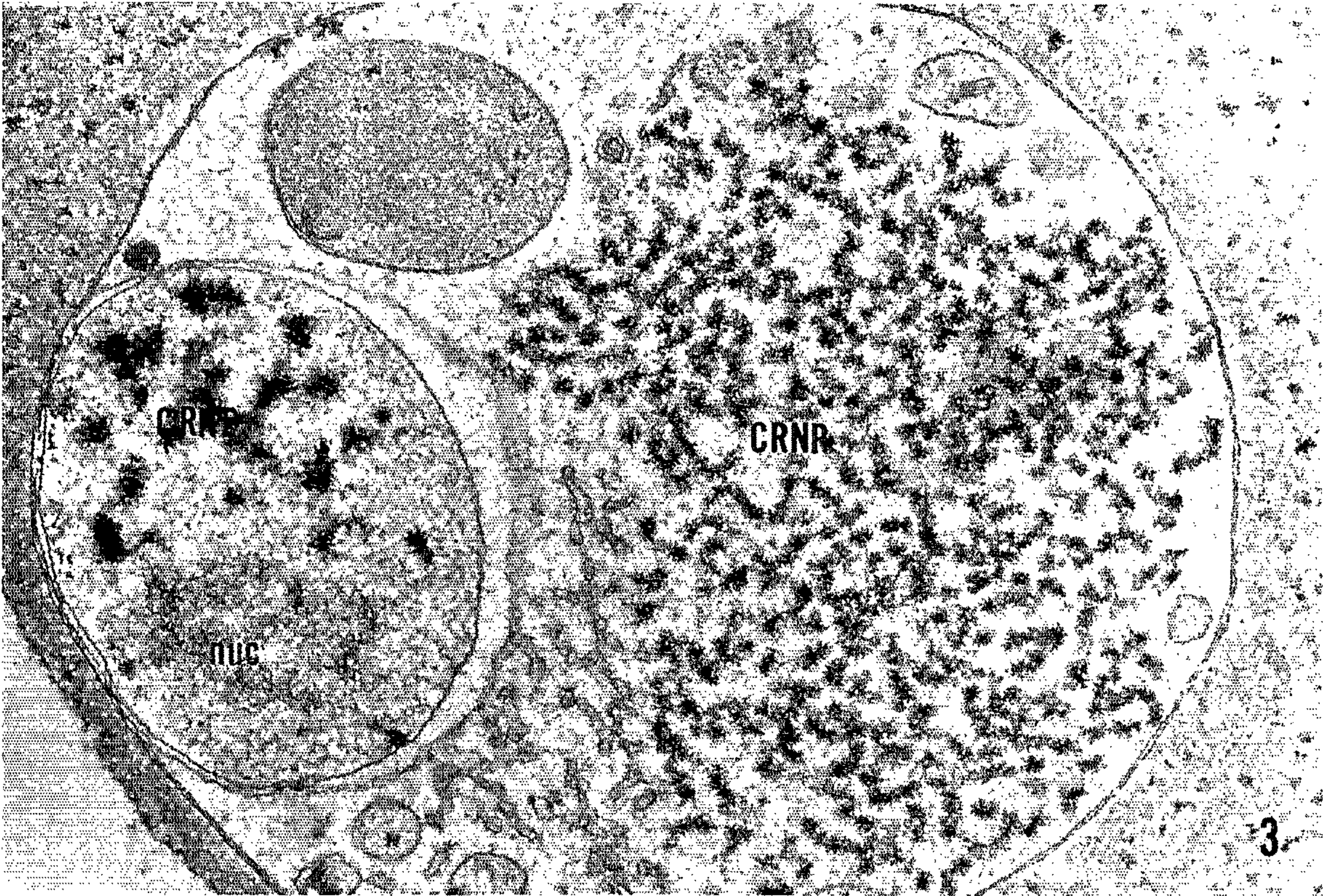

N
nuc
np
2

PLANCHE II.



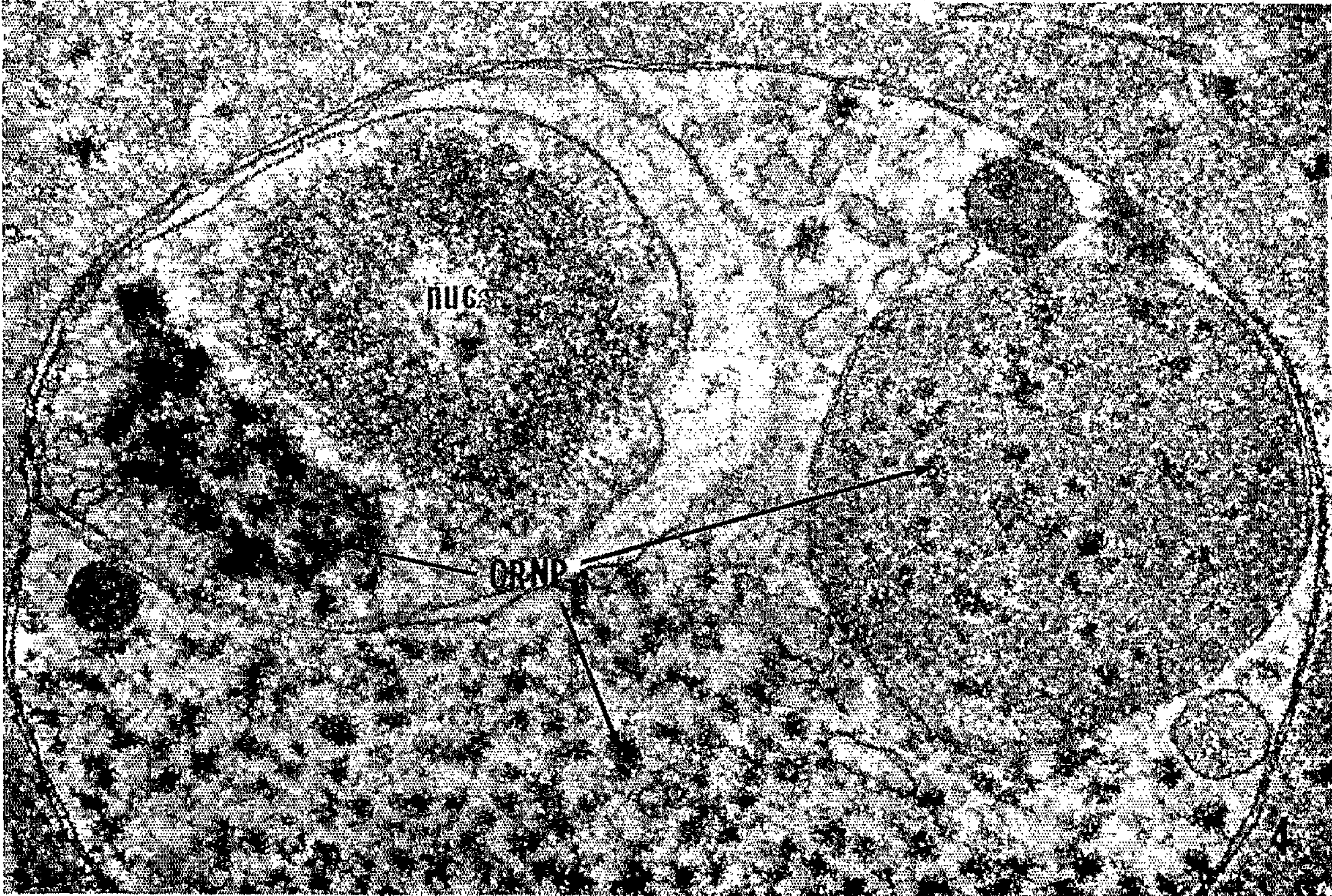


Fig. 3. — Trophozoïte en forme d'anneau, traité par la drogue, après 90 mn d'exposition au diphosphate de chloroquine (1,0 mg/ml). Remarquer l'inclusion d'apparence nucléolaire (nuc) et la matière de RNP aggloméré (CRNP) dans le noyau. Le cytoplasme contient des agglomérats RNP (CRNP) et des vésicules à membrane lisse. (G × 39 000.)

Fig. 4. — Même traitement que la figure 3. Remarquer les agglomérats RNP dans le cytoplasme des cellules rouges. (G × 39 450.)

montre les aggrégats dissociés des particules RNP de membrane du réticulum endoplasmique formant des structures lisses membraneuses réticulaires.

La lésion ultrastructurale correspond exactement à l'interaction biochimique connue des 4-aminoquinolines et des nucléoprotéines. L'effet morphologique de la chloroquine sur le tropozoïte est distinctement différent de celui de la quinine et de la puromycine [8]. L'actinomycine produit de semblables agglomérats RNP dans le parasite et dans les réticulocytes récepteurs [10]. Tous ces agents ont des effets connus sur le métabolisme de la nucléoprotéine [[11], [12]].

Le développement de parasites résistant à la chloroquine indique l'évolution d'une lignée mutagène des organismes de la malaria. Les chromosomes n'ont pas été précisément démontrés dans la forme érythrocytique, mais le noyau est positif Feulgen. Le DNA est démontré par microscopie fluorescente avec de l'acridine orange [[10], [13]]. La formation, dans le trophozoïte traité par la chloroquine, de deux dépôts basophiles distinctement différents, suggère une interaction de la chloroquine avec les centres informateurs de la cellule qui règle le métabolisme de la protéine. Il semble qu'il y ait un effet défini par le dosage entre les hautes et basses concentrations de chloroquine.

Il est peu probable que les particules émigrent du cytoplasme dans le noyau puisque les modifications nucléaires sont clairement évidentes avant que les grands changements cytoplasmiques ne se produisent.

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) F. Parker et J. Irvin, *J. Biol. Chem.*, 199, 1952, p. 897.
(2) K. Schellenberg et G. Coatney, *Biochem. Pharmacol.*, 6, 1961, p. 143.
(3) J. Thurston, *Trans. Roy. Soc. Trop. Med. Hyg.*, 44, 1951, p. 703.
(4) H. Bennett et J. Luft, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 6, 1959, p. 113.
(5) J. Luft, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 9, 1961, p. 409.
(6) M. Rudzinska et W. Trager, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 6, 1959, p. 103.
(7) R. Ladda, J. Arnold, D. Martin et F. Luehrs, *Trans. Roy. Soc. Trop. Med. Hyg.* (sous presse).
(8) R. Ladda, J. Arnold et D. Martin, *Nature* (sous presse).
(9) W. Jensen et G. Moreno, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3596.
(10) Travail non encore publié.
(11) D. Allen et P. Zamecnik, *Biochem. Biophys. Acta*, 55, 1962, p. 865.
(12) E. Reich, *Cancer Res.*, 23, 1963, p. 1428.
(13) R. Lewert, *J. Infect. Dis.*, 91, 1952, p. 125.

(*Harry S. Truman Laboratory, Kansas City General Hospital, Kansas City, Missouri, USA.*)

EMBRYOLOGIE. — *La formation et la croissance des canaux de Müller de l'embryon d'Orvet* (Anguis fragilis) *étudiées dans leurs rapports avec la genèse des malformations de ces conduits.* Note (*) de M. **Albert Raynaud** (1), présentée par M. Jacques Tréfouël.

Au cours d'études antérieures [(2), (3), (4)], les principales étapes du développement des canaux de Müller de l'embryon d'Orvet (*Anguis fragilis L.*) ont été décrites; la formation et la croissance de ces canaux présentent chez l'embryon normal des particularités et quelques anomalies ont été observées (4); des malformations des conduits de Müller ayant été également constatées chez des embryons soumis à l'action d'hormones sexuelles (5) il nous a paru utile de reprendre l'étude du développement normal des canaux de Müller afin d'essayer de déceler l'origine de leurs malformations et de préciser les divers types d'anomalies qui se rencontrent déjà chez l'embryon normal.

Cette étude est basée sur l'examen histologique sur coupes sériées d'une soixantaine d'embryons d'Orvet normaux, pesant de 25 à 100 mg. Les résultats suivants ont été obtenus :

I. Au début du développement des canaux de Müller, la plaque müllérienne forme de petites invaginations (2) qui se situent au-dessus de l'invagination ostiale. Certaines d'entre elles ont l'aspect de tubules (*fig.* 1)

Explication de la Planche.

Fig. 1. — Invagination tubulaire (t.) issue de la plaque müllérienne d'un embryon normal d'Orvet pesant 50 mg. (G × 315.)

Fig. 2 et 3. — *Ostium* accessoire (o. a., *fig.* 2) et *ostium tubæ* normal (*fig.* 3) d'un embryon normal d'Orvet pesant 52 mg. (G × 315.)

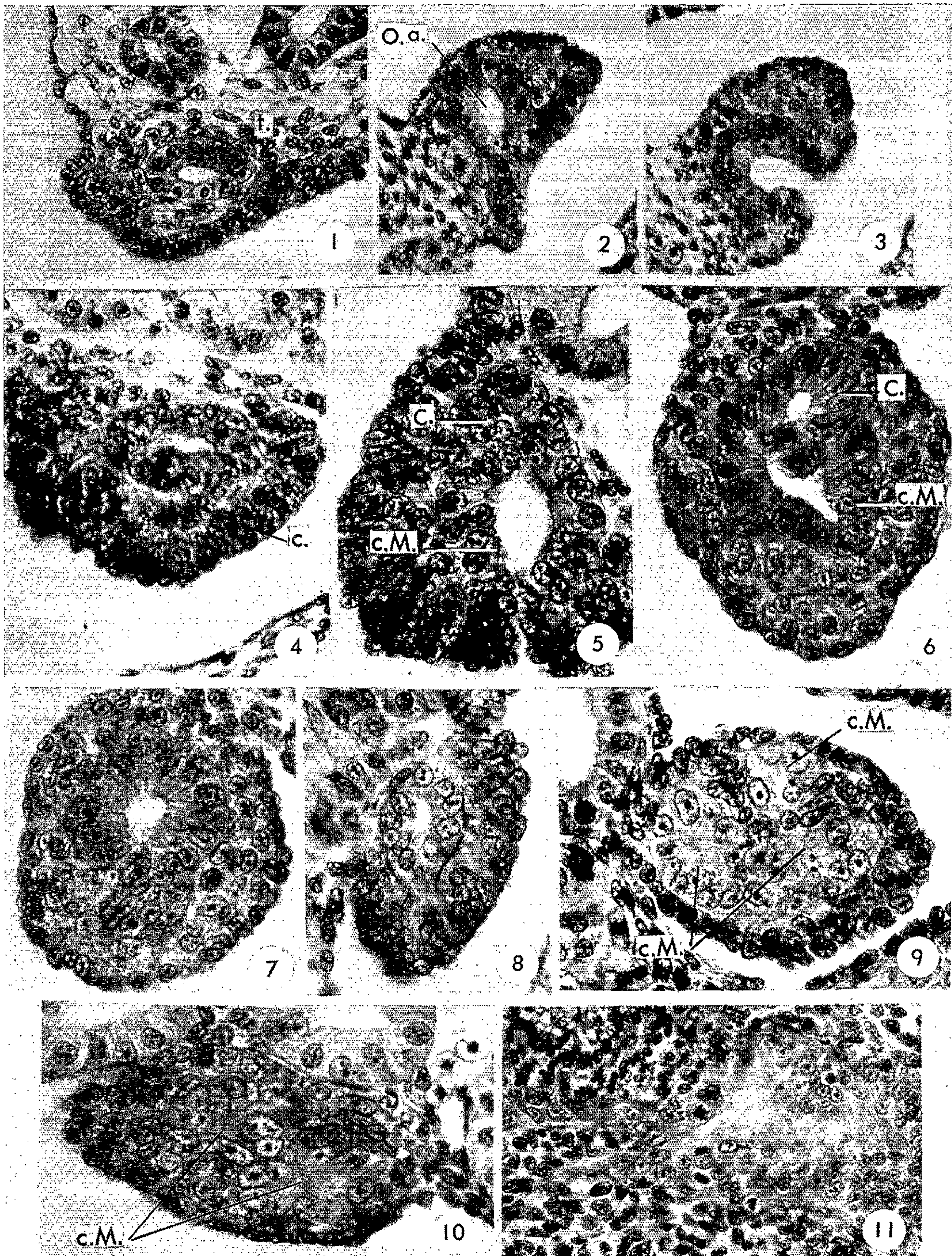
Fig. 4. — Cordon cellulaire (c.) issu de l'épithélium cœlomique bordant l'*ostium tubæ*, arrivant au contact du canal de Müller chez un embryon normal d'Orvet de 50 mg. (G × 357.)

Fig. 5 et 6. — Conduits accessoires (C.) accolés à la partie crâniale du canal de Müller (tuba) (c. M.) chez deux embryons normaux d'Orvet pesant respectivement 50 et 70 mg. (G × 470.)

Fig. 7 et 8. — Anomalies des canaux de Müller, au voisinage de l'ostium, chez deux embryons normaux d'Orvet de 70 mg; sur la figure 8 la liaison avec l'épithélium cœlomique n'est qu'apparente. (G × 515 et 330.)

Fig. 9 et 10. — Subdivision, par lobulation et par pincement (entre deux travées de cellules proliférées par l'épithélium cœlomique), de l'extrémité caudale du canal de Müller chez deux embryons normaux d'Orvet de 63 et 85 mg (c. M., parties du canal de Müller). (G × 500.)

Fig. 11. — Digitations formées par l'extrémité du canal de Müller, près de l'urodæum, chez un embryon d'Orvet, témoin, de 153 mg. (G × 330.)


t.
1
O.a.
2
3
c.
4
C.
c.M.
5
C.
c.M.
6
7
8
c.M.
c.M.
9
c.M.
10
11

d'autres d'un *ostium* accessoire (*fig.* 2); il est possible qu'elles prennent naissance à partir de vestiges de néphrostomes pronéphritiques incorporés à la plaque müllérienne [4]. Ces tubules ou *ostia* accessoires existent chez tous les embryons normaux pesant de 35 à 75 mg; aux stades de 60 à 70 mg, leur épithélium présente des pycnoses et l'on ne les trouve plus chez les embryons plus âgés, pesant plus de 80 mg.

II. *L'ostium tubæ* se forme, chez les embryons pesant aux environs de 40 mg, par enroulement des bords de la plaque müllérienne [[2], [4]]; l'épithélium cœlomique qui borde l'entonnoir müllérien, est pluristratifié et il prolifère et forme des cordons de cellules qui s'enfoncent jusqu'au contact des cellules müllériennes (*fig.* 3); nous avions antérieurement [4] envisagé que ces cordons cellulaires puissent s'incorporer au canal de Müller ou former un conduit accessoire; bien que certaines images histologiques soient favorables à cette conception, ceci n'a pu être établi avec certitude; ces proliférations s'observent chez tous les embryons normaux pesant de 40 à 65 mg.

III. Après la formation de l'*ostium tubæ*, et de la partie antérieure du canal de Müller, ce court canal se recourbe pour descendre en direction caudale; au point de courbure prend parfois naissance un conduit secondaire (*fig.* 5 et 6) qui se réunit plus bas au canal principal après un trajet d'une soixante à une centaine de microns. Ce canal secondaire pourrait avoir plusieurs origines : il pourrait prendre naissance soit par cloisonnement accidentel du conduit principal au point où celui-ci se recourbe, soit par duplication du conduit principal par pincement, soit encore par prolifération des cellules de sa paroi dorsale; les reconstructions montrent qu'il se sépare du bord de la paroi du canal de Müller située du côté dorsal et qu'il se réunit plus bas à ce canal. J'ai observé cette duplication ou ce cloisonnement, dans cette partie crâniale du canal de Müller chez 5 des 19 embryons d'Orvet normaux pesant de 45 à 70 mg, que j'ai étudiés (ces cinq embryons appartiennent à quatre portées différentes).

IV. A proximité de l'*ostium tubæ*, on constate, parfois, que de la paroi du canal de Müller est issu un groupe de cellules qui se dirige vers l'épithélium cœlomique recouvrant la *plica tubæ*, arrive à son contact et semble parfois établir avec lui une liaison (*fig.* 7 et 8) ou remonte en direction crâniale sous forme d'un cordon; ces anomalies se situent dans une zone s'étendant sur une hauteur de moins de 100 μ, à partir de l'*ostium*; il est possible que dans certains cas, un prolongement de la plaque müllérienne (sous forme d'une lame épithéliale ou d'un groupe de cellules entraîné caudalement) ait existé au-dessous de l'*ostium* [6] ou que ces travées cellulaires tirent origine d'une déformation du canal de Müller pendant sa croissance, l'épithélium müllérien arrivant ainsi au contact de l'épithélium cœlomique de la *plica tubæ*. Ce type d'anomalie a été rencontré chez trois embryons pesant de 50 à 70 mg.

V. Les canaux de Müller, une fois l'*ostium tubæ* constitué, s'allongent en direction caudale; à son extrémité postérieure chaque canal est constitué par un cordon cellulaire qui s'enfonce dans le tissu de la *plica tubæ* en présentant des irrégularités, des digitations qui semblent liées à la difficulté de pénétration dans le stroma; celui-ci est constitué par des cellules mésenchymateuses et des cellules proliférées par l'épithélium cœlomique recouvrant l'épithélium de la *plica tubæ* (ces proliférations ont débuté avant que le canal de Müller ne s'enfonce dans la *plica tubæ*); parfois l'extrémité postérieure du canal de Müller apparaît presque subdivisée en deux conduits ou cordons (*fig.* 9 et 10), par lobulation ou par suite d'un pincement provoqué par des proliférations tardives de l'épithélium cœlomique recouvrant la *plica tubæ*. Ces particularités, dont certaines avaient été mentionnées dans une étude antérieure ([3]) s'observent chez tous les embryons normaux étudiés, pesant de 50 à 80 mg et ceci à différents niveaux du trajet des canaux de Müller.

VI. Chez les embryons pesant aux environs de 130 mg, les extrémités caudales des canaux de Müller viennent buter contre la paroi dorsale de l'urodæum; elles sont dilatées et là elles se déforment, poussent des prolongements étroits ou des lobes, en direction caudale et sur leurs bords (*fig.* 11), particulièrement du côté médian [([3]), ([7])]; ces processus s'observent chez tous les embryons normaux de cet âge.

Chez un embryon témoin, à croissance somatique retardée j'ai constaté que ces proliférations prenaient un aspect désordonné.

Discussion. — Les observations qui viennent d'être relatées montrent que chez les embryons normaux d'Orvet, les canaux de Müller présentent au cours de leur phase de croissance, des particularités ou des anomalies assez fréquentes : les catégories d'anomalies I, II, V, VI, décrites ci-dessus se rencontrent chez 100 % des embryons et les catégories III et IV, chez 15 à 25 % des embryons. La plupart de ces anomalies doivent n'avoir qu'une existence temporaire car (à l'exception des diverticulations des extrémités caudales des canaux de Müller, à proximité de l'urodæum), elles ne se rencontrent pas chez les embryons plus âgés (pesant plus de 80 mg).

Ces particularités et ces anomalies du développement des canaux de Müller de l'embryon d'Orvet doivent être rapprochées de celles qui ont été observées chez les embryons d'Oiseaux et de Mammifères; chez l'embryon humain, Felix ([8]) et Peters ([9]) en particulier, ont bien étudié les hétérotopies de l'épithélium cœlomique à hauteur de la partie crâniale des mésonéphros; ils ont décrit la formation d'invaginations tubulaires, d'*ostia* et de *tubæ* accessoires, dans le champ de l'*ostium* principal. D'après Felix, les *ostia* accessoires existeraient chez tous les jeunes embryons femelles mais feraient défaut chez les mâles; les *tubæ* accessoires seraient plus rares. Peters a observé ces formations chez les jeunes embryons (de 14 à 70 mm de longueur) des deux sexes et il a établi une classification

de ces diverses hétérotopies. Les invaginations et *ostia* accessoires des catégories I et II ci-dessus, de l'embryon d'Orvet, s'apparentent aux anomalies des groupes I et V de Peters, les duplications des catégories III et IV, observées chez l'embryon d'Orvet correspondent sans doute à des *tubæ* accessoires et s'apparentent à certaines anomalies du groupe V de Peters. La comparaison de la figure 19 de Peters, représentant un canal accessoire accolé au canal de Müller chez un embryon humain de 15,8 mm, et des photographies 5 et 6 de la planche ci-jointe, relatives à des duplications de la partie crâniale des canaux de Müller de l'embryon d'Orvet, montre bien l'identité de ces malformations müllériennes chez l'embryon des Mammifères et chez l'embryon des Reptiles. Les recherches effectuées chez l'Orvet permettent de mieux situer le moment d'apparition de ces anomalies et montrent qu'un groupe important d'entre elles tire origine de la plaque müllérienne.

Chez les autres embryons de Reptiles peu de malformations müllériennes ont été jusqu'à présent observées; chez *Lacerta agilis*, Mihalkovics ([10]) n'a pas vu d'anomalies au niveau de la plaque müllérienne; les duplications du canal de Müller existent chez l'embryon d'*Alligator mississipiensis* ([5]); J.-P. Dufaure ([11]) ne semble pas en avoir observé chez l'embryon normal de *Lacerta vivipara* mais en a trouvé chez l'embryon traité par les œstrogènes. Les malformations présentes chez les embryons d'Orvet soumis à l'influence des hormones sexuelles seront étudiées dans un autre travail.

(*) Séance du 14 juin 1965.

([1]) Avec l'assistance technique de Mlles J. Defoort et M.-C. Lefebvre.

([2]) A. Raynaud, *Bull. biol. Fr. et Belg.*, 96, 1962, p. 281-304.

([3]) A. Raynaud et J. Raynaud, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4144.

([4]) A. Raynaud et Cl. Pieau, *C. R. Soc. Biol.*, 159, 1965 (séance du 27 février).

([5]) A. Raynaud, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4134.

([6]) Chez un embryon témoin de 100 mg, il existe un cordon de cellules accolé au bord ventral de la partie crâniale du canal de Müller; il peut être suivi jusqu'au bord inférieur de l'*ostium tubæ;* il est probablement issu du bord inférieur de la plaque müllérienne.

([7]) A. Raynaud, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5888.

([8]) W. Félix, chap. XIX, p. 752-979, *in* F. Keibel et F. P. Mall, *Manual of Human Embryology*, II, 1912.

([9]) H. Peters, *Z. Anat. u. Entwicklungs.*, 36, 1928, p. 348-392.

([10]) G. von Mihálkovics, *Int. Monat. f. Anat. u. Histol.*, 2, 1885, p. 284-306.

([11]) J.-P. Dufaure, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2591.

(*Institut Pasteur, Service d'Embryologie expérimentale, 20, rue des Moulins, Sannois, Seine-et-Oise.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Étude ultrastructurale des capacités d'autodifferenciation du mésoderme de l'aire cardiaque chez l'embryon de Poulet.* Note (*) de M. **Georges Le Douarin**, Mme **Nicole Le Douarin** et Mlle **Danielle Cuminge**, présentée par M. Étienne Wolff.

Dès le stade du prolongement céphalique, le mésenchyme précardiaque de l'embryon de Poulet est capable d'évoluer en tissu myocardique par autodifférenciation. L'endoderme de l'aire cardiaque n'exerce donc pas une action inductrice spécifique. En culture *in vitro*, l'endoderme favorise la survie du mésenchyme et de ce fait la formation des structures permettant l'apparition des pulsations.

La méthode électrophysiologique a permis à G. Le Douarin, G. Obrecht et E. Coraboeuf ([1]) de mettre en évidence une détermination très précoce des territoires atrial, ventriculaire et bulbaire au niveau de l'aire cardiaque présomptive. Les expériences de Ebert et coll. ([2]) montrent par la méthode immunochimique que l'actine et la myosine cardiaque — ou au moins des protéines possédant un déterminant commun avec ces substances — sont localisées dans les aires présomptives du cœur dès le stade du prolongement céphalique. D'autre part, G. Le Douarin ([3]) a observé que dès ce stade les cellules précardiaques possèdent des myofilaments de 50 Å de diamètre. L'étude de l'évolution de ces myofilaments montre qu'ils constituent une étape initiale de la formation des myofibrilles. Il apparaît donc qu'au stade du prolongement céphalique la cytodifférenciation des futures cellules myocardiques a débuté. L'achèvement de la différenciation requiert-il la présence de l'endoderme? De Haan a montré que le feuillet endodermique oriente la migration du mésoderme de l'aire cardiaque ([4]). Orts-Llorca ([5]) attribue à l'endoderme un rôle inducteur spécifique mais les expériences de cet auteur ne paraissent pas démonstratives car il extirpe mécaniquement l'endoderme de l'aire cardiaque, lequel est très adhérent au mésoderme. Il est impossible, surtout aux stades présomitiques, d'arracher mécaniquement l'endoderme sans entraîner avec

EXPLICATION DES PLANCHES.

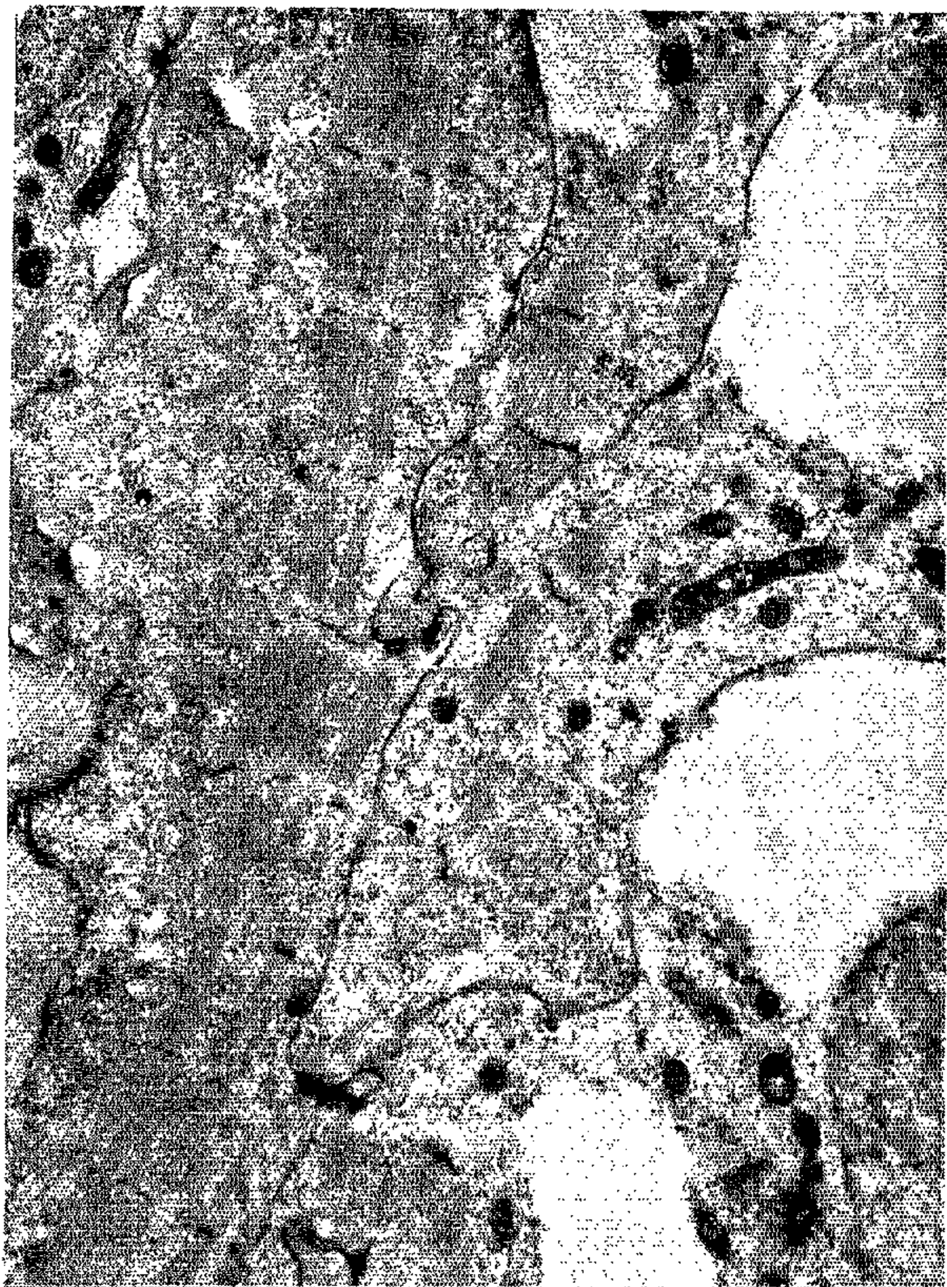
Planche I.

Fig. 1. — Endomésoderme de l'aire cardiaque explanté au stade de la ligne primitive et cultivé 3 jours. Présence de myofibrilles striées (G × 7 400).

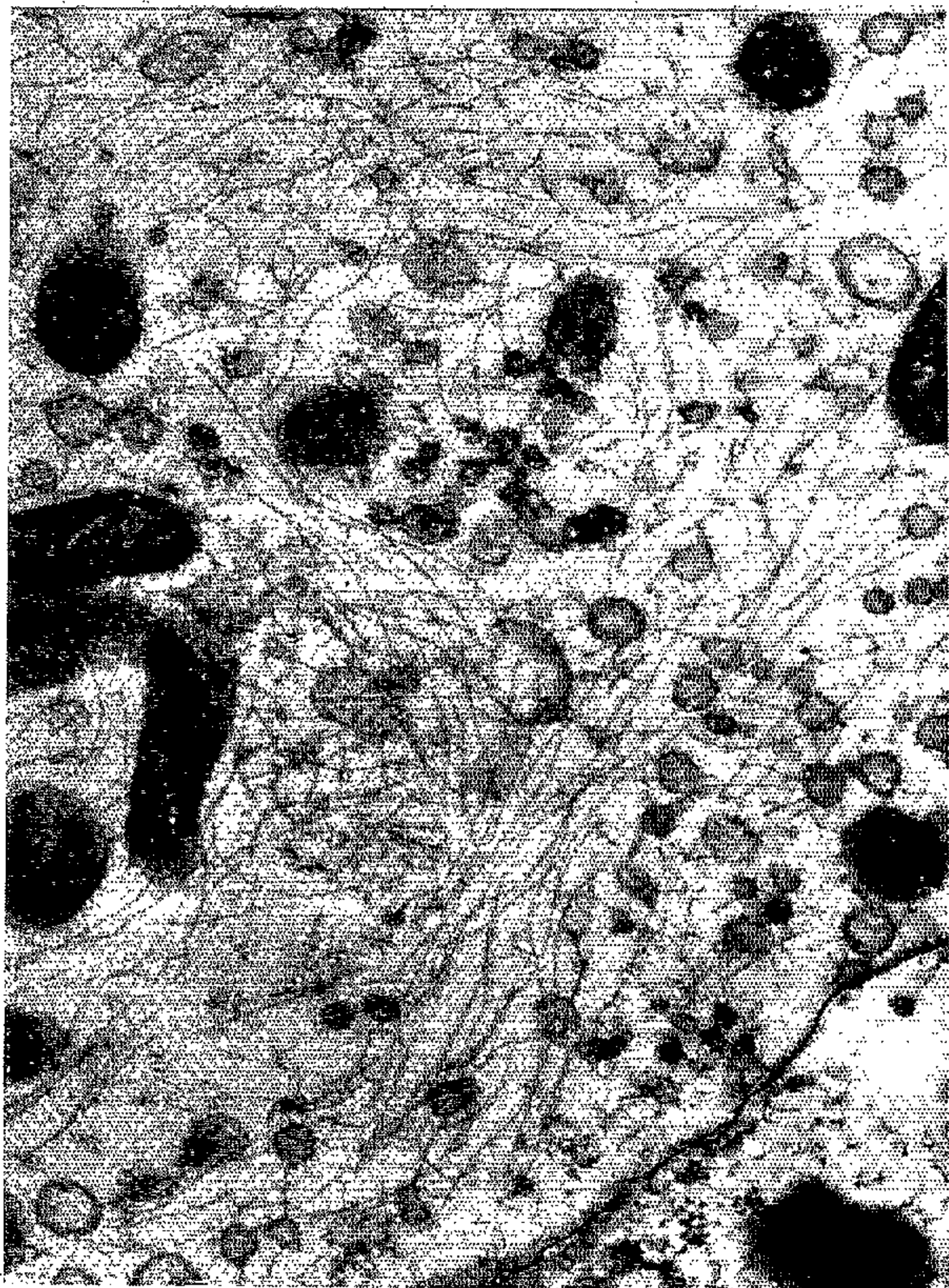
Fig. 2. — Même expérience. Ébauche de disque intercalaire (G × 45 000).

Fig. 3. — Ectomésoderme de l'aire cardiaque explanté au stade du prolongement céphalique et cultivé 3 jours. Myofilaments abondants, mais absence de myofibrilles striées (G × 41 000).

Fig. 4. — Ectomésoderme de l'aire cardiaque explanté au stade du repli céphalique transverse et cultivé 3 jours. Myofilaments abondants et tendant à s'orienter en faisceaux, mais absence de myofibrilles striées (G × 52 000).


1


2


3


4

Planche II.


1


2


3


4

Planche II.

Fig. 1. — Ectomésoderme de l'aire cardiaque explanté au stade 1 somite et cultivé 3 jours. Faisceau de myofilaments, mais ces derniers restent enchevêtrés et il n'y a pas de striation (G × 39 000).

Fig. 2. — Ectomésoderme de l'aire cardiaque explanté au stade 3 somites et cultivé 3 jours. Présence de myofibrilles striées (G × 25 000).

Fig. 3. — Mésoderme de l'aire cardiaque isolé au stade du repli céphalique transverse et placé 5 jours en greffe cœlomique. Présence de myofibrilles striées (G × 30 000).

Fig. 4. — Même expérience. Ébauche de disque intercalaire (G × 39 000).

lui la plus grande partie des cellules du mésoderme splanchnique destinées à former le cœur. Par contre la méthode de dissociation par action de la trypsine ([6]), adaptée par N. Le Douarin ([7]) aux feuillets embryonnaires de fragments de jeunes blastodermes, nous a permis de réaliser différents types de dissociations de tissus de l'aire cardiaque. Le mésoderme précardiaque a ainsi pu être placé dans diverses conditions expérimentales. Les critères de différenciation que nous avons retenus sont d'une part la formation de tissu spontanément pulsatile et d'autre part la présence de myofibrilles étudiées au microscope électronique.

Matériel et méthodes. — Les deux aires cardiaques des blastodermes sont prélevées à des stades s'échelonnant de la ligne primitive à quatre somites. Après action de la trypsine nous pratiquons la dissociation de façon à obtenir pour chaque embryon, d'un côté l'ectomésoderme et de l'autre l'endomésoderme. Au stade de la ligne primitive, toutefois, il est pratiquement impossible de dissocier parfaitement l'endoderme, aussi avons nous pratiqué seulement l'élimination de l'ectoderme. Les fragments de blastoderme obtenus sont ensuite cultivés 3 jours selon la méthode de Wolff et Haffen ([8]) sur le milieu contenant du sérum de cheval. Dans une série expérimentale le mésoderme a été isolé et greffé dans le coelome d'embryons de 3 jours. Le greffon a été prélevé après 5 jours.

Résultats : I. Évolution du mésoderme précardiaque associé a l'endoderme ou a l'ectoderme et cultivé *in vitro*. — 1. *Formation de tissu pulsatile.* — Au cours de la culture, les explants sont observés deux fois par jour. L'évolution des explants varie selon l'âge de l'embryon donneur et la nature du feuillet conservé avec le mésoderme. D'une façon très générale, et surtout dans le cas des stades jeunes, les explants endomésodermiques survivent mieux que les explants ectomésodermiques. Chez ces derniers le mésoderme a tendance à se disperser et à se nécroser, mais dans certains cas il peut toutefois former des amas cellulaires. Associé à l'endoderme, le mésenchyme reste plus aisément groupé et forme une plage tissulaire ou une vésicule. Le tableau I indique le nombre d'explants devenus pulsatiles dans chaque catégorie de culture.

TABLEAU I.

Stade de l'embryon donneur.	Nombre de cas.	Nombre d'explants devenus pulsatiles. Endomésoderme.	Ectomésoderme.
Ligne primitive	12	5	–
Prolongement céphalique	9	4	0
Repli céphalique transverse	18	10	0
1 somite	10	6	1
2 somites	12	9	5
3 »	11	9	4
4 »	10	7	5

Les explants endomésodermiques peuvent fournir du tissu cardiaque pulsatile à tous les stades considérés. Par contre nous n'avons jamais observé de pulsations chez les explants ectomésodermiques lorsqu'ils sont prélevés aux stades présomitiques. Aux stades ultérieurs un certain nombre de ces explants peuvent devenir pulsatiles.

2. *Étude de l'ultrastructure.* — *a. Explants endomésodermiques.* — Quel que soit le stade du donneur, les cellules précardiaques peuvent former en 3 jours de culture des myofibrilles striées parfaitement constituées (*pl.* I, *fig.* 1 et 2). De plus ces myofibrilles franchissent les membranes cellulaires au niveau de l'ébauche de disques intercalaires.

b. Explants ectomésodermiques. — Les données fournies par l'ultrastructure peuvent être mises en parallèle avec l'observation des pulsations. Les explants prélevés aux stades présomitiques ne forment pas de myofibrilles striées; les myofilaments sont synthétisés en abondance (*pl.* I, *fig.* 3 et 4) et peuvent se grouper en faisceaux plus ou moins rectilignes, mais les bandes I et les stries Z n'apparaissent pas. D'autre part, on ne constate jamais de franchissement de membranes cellulaires par les faisceaux de filaments. Les cellules ne sont unies que par des desmosomes de type banal. Il est à souligner que cette structure coïncide toujours avec l'absence de pulsations spontanées.

Par contre, les explants ectomésodermiques prélevés aux stades somitiques forment dans de très nombreux cas des myofibrilles striées (*pl.* II, *fig.* 1 et 2) et des disques intercalaires. La différenciation du mésoderme cardiaque peut atteindre dans cette catégorie d'explants le même degré que celle des explants endomésodermiques.

En première approximation, on pourrait interpréter ces résultats en admettant l'hypothèse d'une action inductrice de l'endoderme s'exerçant au stade de la formation des premiers somites. Cependant les observations concernant la survie des explants nous ont conduit à nous demander si l'endoderme n'agissait pas dans nos cultures en favorisant la cohésion du mésenchyme et de ce fait sa nutrition, plutôt que par un effet inducteur spécifique. La réponse à cette question a été fournie par des expériences

de greffe cœlomique, réalisant des conditions plus favorables au développement des très jeunes tissus que la culture *in vitro*.

II. Évolution du mésenchyme précardiaque en greffe coelomique. — Le mésoderme précardiaque, isolé après action de la trypsine chez des blastodermes de stades prolongement céphalique et repli céphalique transverse, a été mis en greffe cœlomique et étudié après 5 jours. Nous avons observé six greffons, dont cinq étaient pulsatiles. L'étude de l'ultrastructure de ces derniers a été pratiquée. Nous avons observé une structure bien différenciée présentant en particulier de nombreuses myofibrilles striées et des ébauches de disques intercalaires (*pl.* II, *fig.* 3 et 4). Les résultats de cette série expérimentale montrent que le mésoderme est capable, dès le stade du prolongement céphalique, de s'autodifférencier en tissu cardiaque fonctionnel lorsqu'il est placé dans les conditions de nutrition réalisées par la greffe cœlomique.

Conclusions. — Les résultats obtenus permettent d'éliminer l'hypothèse d'un rôle inducteur spécifique de l'endoderme sur la différenciation en cellules myocardiques du mésoderme précardiaque aux stades considérés. En culture *in vitro* l'endoderme joue un rôle en empêchant la dispersion du mésoderme.

Dès le stade du prolongement céphalique les cellules du mésenchyme précardiaque sont déterminées et ont même commencé leur différenciation comme le montre la présence de myofilaments. Lorsque les conditions de survie sont défavorables et ne permettent pas la formation des myofibrilles striées, la synthèse des myofilaments continue mais la différenciation n'atteint pas son terme final.

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) G. Le Douarin, G. Obrecht et E. Corabœuf, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 287.
(2) J. D. Ebert, R. A. Tolman, A. M. Mun, et J. F. Albright, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 60, 1955, p. 968-985.
(3) G. Le Douarin, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 973.
(4) R. L. de Haan, *J. exp. Zool.*, 157, 1964, p. 127-138.
(5) F. Orts-Llorca, *C. R. Assoc. Anat.*, 123, 1964, p. 3-126.
(6) A. Moscona, *Exp. Cell. Res.*, 3, 1952, p. 535-539.
(7) N. Le Douarin, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 98, 1964, p. 543-676.
(8) Et. Wolff et K. Haffen, *Texas Report Biol. Med.*, 10, 1952, p. 463-472.

(*Institut d'Embryologie expérimentale du C. N. R. S.,
49 bis, avenue de la Belle Gabrielle, Nogent-sur-Marne, Seine.*)

NUTRITION. — *Influence de l'âge et du régime alimentaire sur la teneur en acides nucléiques et en protéines de la carcasse du Rat blanc en croissance.* Note (*) de MM. **Georges Durand**, **Guy Fauconneau** et Mlle **Éliane Penot**, présentée par M. Jean Roche.

La quantité totale d'acide désoxyribonucléique, proportionnelle au nombre des noyaux, ainsi que les quantités d'acides ribonucléiques et de protéines, ont été mesurées dans des carcasses de rats en croissance. Il est montré qu'une alimentation carencée en acides aminés indispensables inhibe temporairement l'augmentation du nombre des noyaux et que le retard ne semble pas pouvoir être comblé ultérieurement.

Les travaux de Boivin et Vendrely [1], dont les résultats ont été confirmés par Mirsky et Ris [2], ont montré la constance de la teneur en acide désoxyribonucléique (DNA) d'un noyau diploïde chez une espèce donnée; la mesure de l'augmentation du DNA des tissus et organes animaux au cours de leur croissance, pour estimer l'accroissement du nombre de noyaux, a été utilisée récemment par plusieurs auteurs : Enesco et Leblond [3], pour divers organes et tissus du Rat; Moss et coll. [4], pour le muscle de Poulet; Strunz et Lenkeit [5] pour divers organes et tissus du Porcelet. Ces auteurs ont montré que, dans la plupart des tissus, le nombre de noyaux augmentait considérablement au cours de la croissance postnatale. Nous avons utilisé la même méthode pour l'étude [6] de la croissance de l'intestin grêle, du foie et de la carcasse de rats âgés de 3 à 17 semaines, recevant un régime équilibré, qui permettait une croissance normale. En utilisant des méthodes spécifiques nous avons confirmé certaines données antérieures et nous avons pu préciser l'importance relative de la division et du grandissement cellulaire au cours de la croissance [6].

Nous rapportons ici les résultats de l'effet, au niveau de la carcasse de rats en croissance, d'un apport alimentaire insuffisant en certains acides aminés indispensables. Nous entendons par carcasse l'ensemble du corps de l'animal, diminué du foie, de l'intestin grêle et du gros intestin. Nous avons analysé suivant l'âge et le régime, l'évolution : *a.* de la quantité de DNA, proportionnelle au nombre de noyaux; *b.* de la quantité d'acide ribonucléique (RNA), dont on connaît le rôle d'intermédiaire dans la synthèse des protéines; *c.* du rapport *poids frais de carcasse/DNA*, c'est-à-dire de la quantité moyenne de matière vivante associée à chaque noyau, considérée comme unité biologique fondamentale; *d.* du rapport *protéines/DNA*, c'est-à-dire de la quantité moyenne de protéines associée à chaque noyau.

Méthode. — Des lots de rats mâles Wistar, sevrés à l'âge de 3 semaines (40-45 g), ont été soumis à l'âge de 4 semaines (70 g) à deux régimes expé-

rimentaux semi-synthétiques, isoénergétiques et isoazotés (16 % de matières azotées totales N ×6,25), mais différents par la qualité des protéines apportées. Dans un cas, les protéines provenaient d'une farine de poisson de Norvège, qui apportait tous les acides aminés indispensables en quantité suffisante. Les animaux recevant ce régime présentaient une vitesse de croissance normale (5 g/jour de 4 à 10 semaines). Dans l'autre cas, les protéines provenaient de gluten de blé, connu pour ses carences en lysine et en tryptophane. Les animaux recevant ce régime présentaient une croissance médiocre : de 1 à 2 g/jour de 4 à 17 semaines et 3-4 g/jour au-delà. Les âges et les poids vifs auxquels les animaux ont été abattus

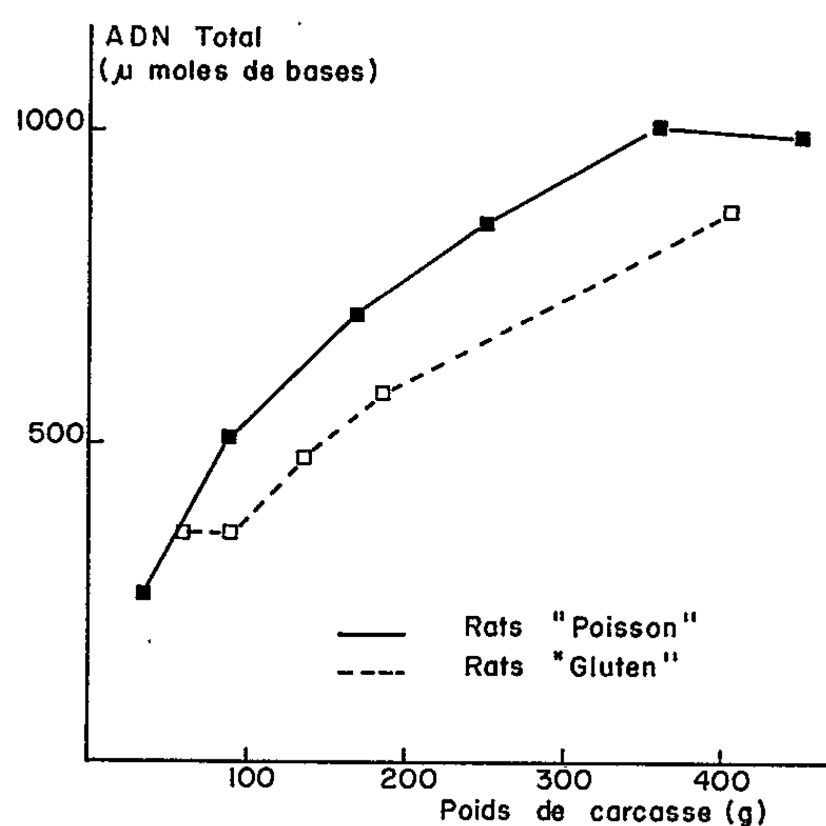


Fig. 1.

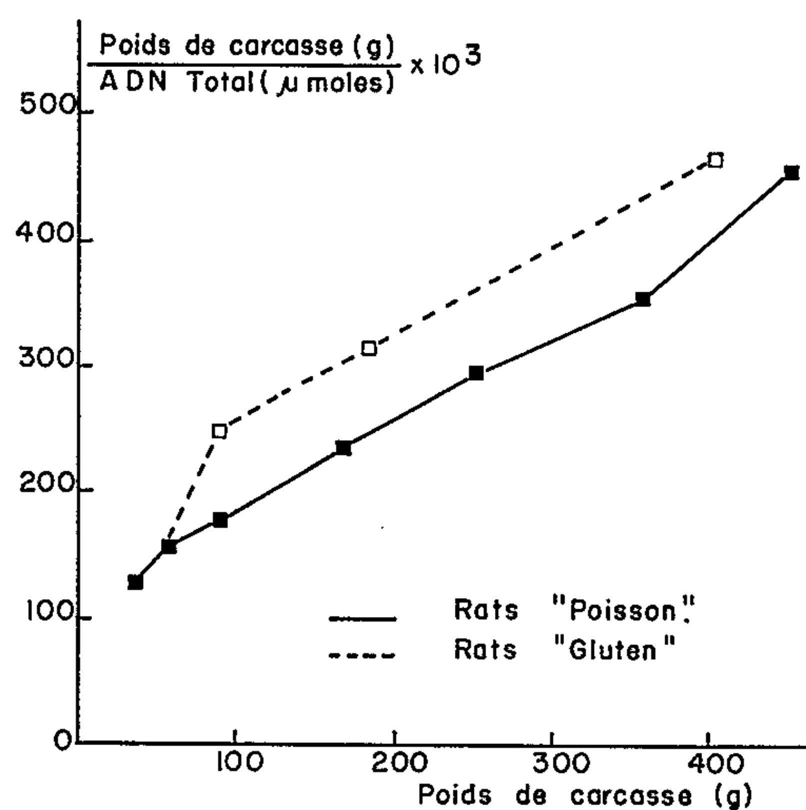


Fig. 2.

sont rapportés dans le tableau I. Les méthodes d'abattage des animaux, de traitement des carcasses, d'extraction et de dosage des acides nucléiques et des protéines ont déjà été décrites ([6]).

TABLEAU I.

Poids vifs moyens des animaux en grammes.
Entre parenthèses : nombre d'animaux par lot.

Régime.	Age (semaines). 3.	4.	5.	7,5.	10.	17.	40.
Lait	39(15)	–	–	–	–	–	–
Aliment standard	–	70(11)	–	–	–	–	–
Farine de hareng	–	–	106(10)	193(8)	282(5)	393(6)	487(6)
Gluten de blé	–	–	–	106(9)	157(7)	205(7)	439(5)

RÉSULTATS. — *DNA.* — La figure 1 montre les variations de la quantité de DNA total contenue dans la carcasse, en fonction du poids frais de celle-ci.

a. Avec le régime à base de protéines de bonne qualité, la quantité de DNA contenue dans la carcasse augmente régulièrement avec le poids

de celle-ci. La courbe représentant les variations de la quantité de DNA en fonction du poids de carcasse peut être assimilée à un arc de l'hyperbole

$$Y = \frac{10^3 X}{0,74 X + 109,3}, \quad (1)$$

X, poids frais de carcasse en grammes;
Y, DNA exprimé par la somme de ses bases constitutives en micromoles.

b. Lorsqu'on soumet les animaux au régime à base de protéines de mauvaise qualité, l'augmentation du DNA est provisoirement arrêtée jusqu'à ce que le poids vif de l'animal ait dépassé 100-110 g. Au-delà, le DNA augmente à nouveau avec le poids de la carcasse; la courbe repré-

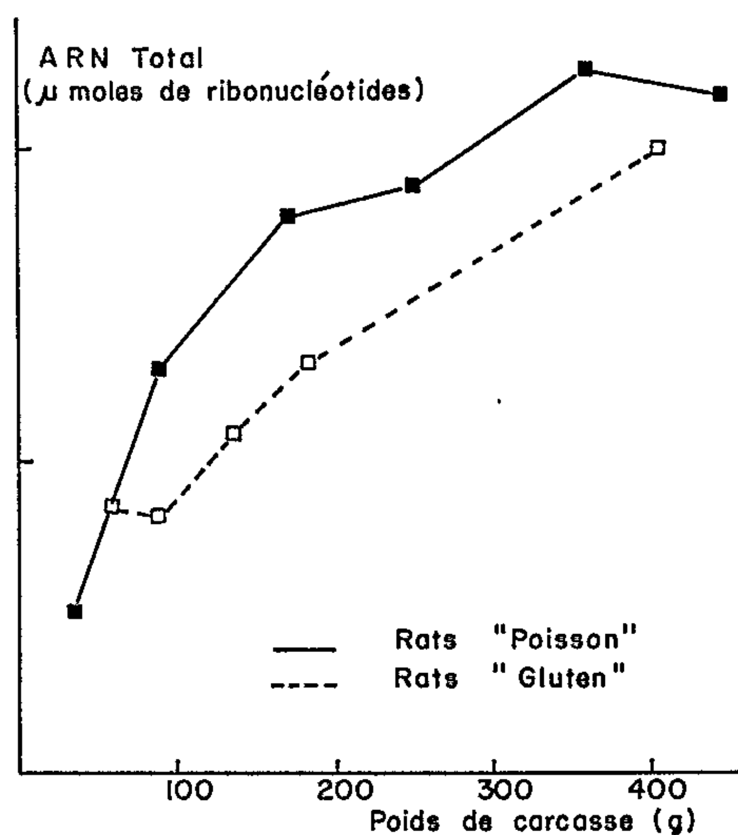


Fig. 3.

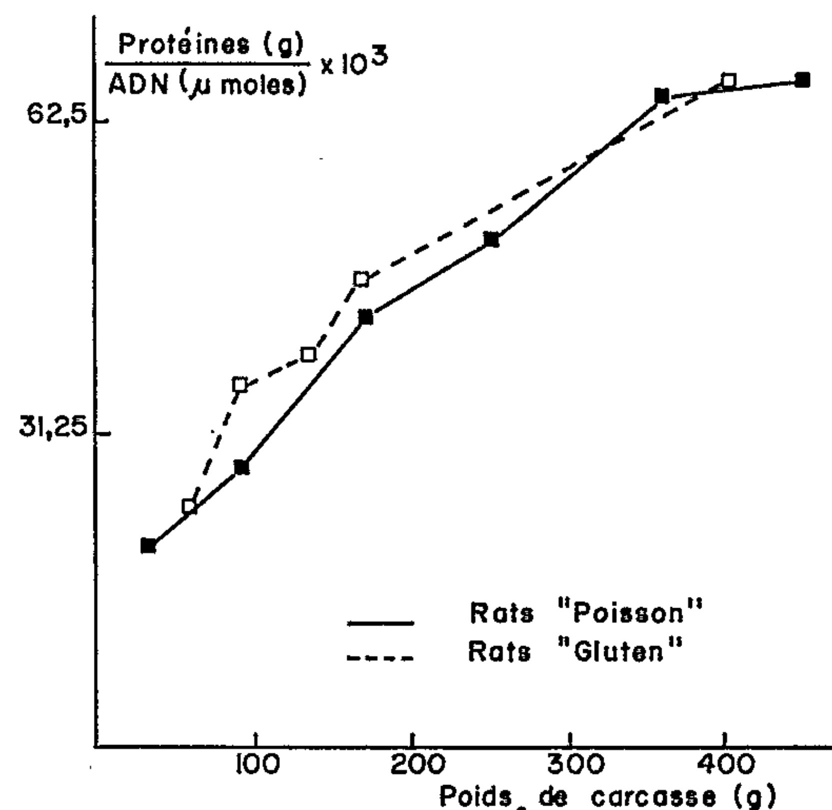


Fig. 4.

sentant les variations de la quantité de DNA en fonction du poids de carcasse peut être assimilée à un arc de l'hyperbole

$$Y = \frac{10^3 X}{0,68 X + 191,0}. \quad (2)$$

A poids égal, la carcasse d'un rat nourri au gluten de blé contient 20 % de moins de DNA que celle d'un animal nourri à la farine de poisson. Il en résulte que le rapport poids frais/DNA est plus élevé quand les animaux sont nourris au gluten et que, dans les deux cas, les variations de ce rapport en fonction du poids de carcasse (*fig.* 2) peuvent être représentées par les droites :

$Y = 0,74 X + 109,3$ dans le cas « poisson »,
$Y = 0,68 X + 191,0$ dans le cas « gluten ».

RNA (*fig.* 3). — *a*. Avec le régime à base de farine de poisson, la quantité totale de RNA contenue dans la carcasse augmente rapidement jusqu'à ce que l'animal atteigne un poids de 100-110 g (stade où le rapport RNA/DNA est maximal : 1,29), d'une façon plus modérée par la suite.

b. Avec le régime à base de gluten de blé, on constate les mêmes phénomènes que dans le cas du DNA; pendant une certaine période qui suit la mise au régime, le RNA total de la carcasse demeure stationnaire.

Le rapport *protéines/DNA* (*fig.* 4) est légèrement plus élevé pour les carcasses des animaux « gluten », au moins jusqu'au poids de 300 g.

CONCLUSIONS. — De l'ensemble des résultats, il ressort que :

A. Avec un régime alimentaire normal, la quantité de DNA, c'est-à-dire la quantité de noyaux de la carcasse d'un animal, augmente en même temps que le poids de celle-ci, et l'une est une fonction approximativement hyperbolique de l'autre. L'emploi (chez un animal jeune), d'un régime déficient en acides aminés indispensables, arrête temporairement l'augmentation du nombre de noyaux; par la suite, le nombre de noyaux augmente à nouveau, mais le retard pris pendant la période de stagnation ne semble pas pouvoir être comblé, du moins dans les conditions expérimentales qui ont été utilisées.

B. Avec un régime alimentaire normal, le rapport *poids de carcasse/DNA*, c'est-à-dire la quantité de matière vivante associée à chaque noyau est une fonction approximativement linéaire du poids de la carcasse. L'emploi, à un stade précoce de la croissance, d'une alimentation carencée en acides aminés indispensables, entraîne une hypertrophie de la quantité moyenne de matière vivante associée à chaque noyau lorsqu'on compare des animaux de même poids. Cette hypertrophie n'existe pas si l'on compare des animaux de même âge : dans ce cas, les rapports *poids de carcasse/DNA* sont comparables, quel que soit le régime.

(*) Séance du 14 juin 1965.

(1) A. BOIVIN, R. VENDRELY et C. VENDRELY, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1061.
(2) A. E. MIRSKY et H. RIS, *Nature*, 163, 1949, p. 666.
(3) M. ENESCO et C. P. LEBLOND, *J. Embryol. Exp. Morph.*, 10, 1962, Part. 4, p. 530.
(4) F. P. MOSS, R. A. SIMMONDS et H. W. MC NARY, *Poultry Sc.*, 43, 1964, p. 1086.
(5) K. STRUNZ et W. LENKEIT, *Z. Tierphys. Tierern Futtermittelkde*, 18, 1963, p. 285.
(6) G. DURAND, G. FAUCONNEAU et ÉLIANE PENOT, *Ann. Biol. anim. Bioch. Biophys.* (sous presse).

(Institut National de la Recherche Agronomique C. N. R. Z., Laboratoire des Métabolismes, Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.)

BIOLOGIE. — *Fonctionnement des* corpora allata *chez l'imago de* Locusta migratoria. Note (*) de Mme **L. Joly**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les *corpora allata* chez l'imago de *Locusta migratoria* jouent, indépendamment de leur action sur l'appareil génital, un rôle important dans le fonctionnement général de l'organisme, leur ablation se traduisant dans les meilleurs cas par un doublement de la durée de vie imaginale. Leur action sur l'ovaire doit être permanente, le blocage de l'ovaire étant manifeste moins de trois jours après leur ablation.

Les *corpora allata* (CA) exercent sur l'organisme une action dont deux conséquences sont bien connues : le maintien des caractères larvaires avant la métamorphose et celui de l'activité génitale après (1). Mais ce ne sont pas là les seules conséquences de cette activité, on a notamment pu montrer une action des CA sur le niveau du métabolisme [(2), (3), (4)] et sur le déterminisme d'une diapause imaginale (5). Dans le présent travail, nous avons envisagé les répercussions de l'activité de ces organes sur la longévité de l'imago de *Locusta migratoria*.

Durée de survie d'animaux privés de CA. — Sur un lot d'une centaine d'individus élevés dans des conditions standard, on prive la moitié d'entre eux, mâles et femelles, de leurs CA dès le jour de la mue imaginale ou le lendemain. Nous avons ensuite tracé la courbe d'extinction des quatre catégories d'individus (*fig.* 1 pour les femelles, *fig.* 2 pour les mâles).

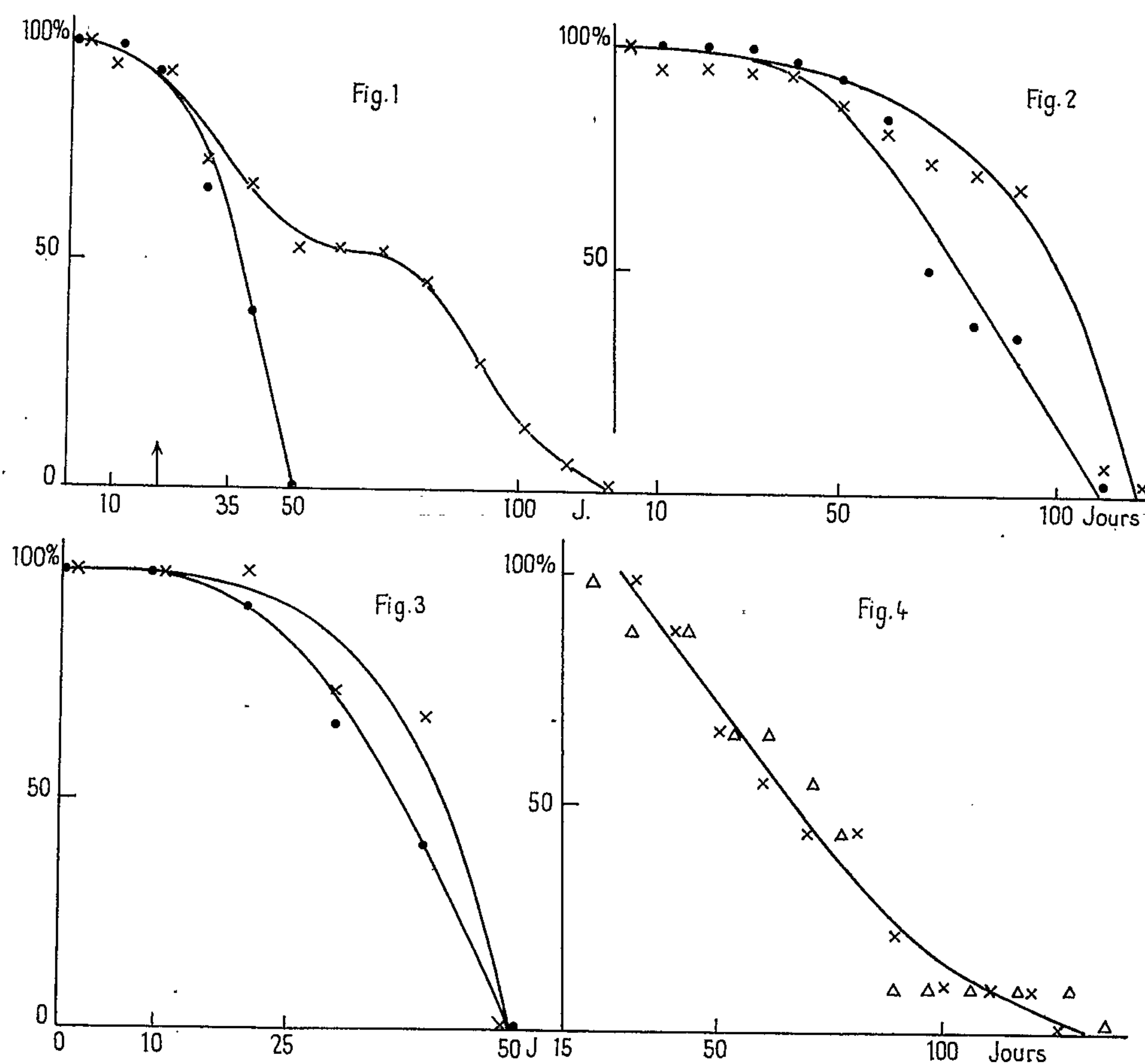
Dans le cas des femelles on constate que les opérés et les témoins ne se différencient pas avant le 35e jour, mais qu'à partir de cette date les témoins meurent beaucoup plus vite que les opérés, leur durée moyenne de vie étant finalement à peu près la moitié de celles de femelles privées de CA.

Chez les mâles les résultats sont moins clairs la différence de durée de vie des opérés et des témoins étant beaucoup moindre. Elle n'apparaît qu'après le 55e jour mais là encore à partir de cette date les témoins meurent plus vite que les animaux privés de CA. La différence entre les deux groupes est statistiquement significative (P voisin de 0,01).

Durée de survie de femelles castrées. — On pourrait à première vue attribuer cette moindre longévité des animaux témoins à une sorte d'épuisement de l'organisme par l'exercice de la fonction génitale. Cette hypothèse serait parfaitement en accord avec le fait que l'ovogenèse représente une consommation de métabolites beaucoup plus importante que l'activité génitale du mâle et expliquerait que l'ablation des CA qui arrête chez la femelle la production des œufs et celle de la sécrétion des oviductes ait plus de

retentissement sur la durée de la vie que cette même ablation chez le mâle où elle supprime tout au plus la sécrétion des glandes accessoires.

Pour apprécier la valeur de cette hypothèse nous avons castré 16 femelles dès leur mue imaginale et les avons élevées en présence de mâles âgés et de



Ordonnées : pourcentage d'animaux survivants.
Abscisses : temps en jours.

Fig. 1.
x, femelles privées de CA à la mue imaginale;
o, femelles témoins.

Fig. 2.
x, mâles privés de CA à la mue imaginale;
o, mâles témoins.

Fig. 3.
x, femelles castrées à la mue imaginale;
o, femelles témoins.

Fig. 4.
x, femelles privées de CA à la mue imaginale;
Δ, femelles privées de CA après leur première ponte.

femelles normales. Les courbes d'extinction des femelles normales et castrées (*fig.* 3) sont extrêmement voisines et la légère différence qu'on pourrait y voir n'est pas statistiquement significative. On peut donc conclure que ce n'est pas le fonctionnement ovarien actif des femelles normales qui réduit leur longévité par rapport à celle des femelles privées de CA. Il est probable que c'est plutôt du côté d'une action des CA sur le métabolisme qu'il faudrait chercher cette explication.

Ablation des CA *après la première ponte.* — Dans le but de localiser chronologiquement cette action des CA sur la longévité des femelles, nous avons étudié la durée de survie d'un lot de neuf femelles privées de leurs CA dans les 24 h ayant suivi leur première ponte qui, en moyenne, se produit le 22e jour après la mue marginale. La longévité de ces femelles se montre en tous points identique à celle des femelles privées de CA dès leur mue imaginale, c'est-à-dire 22 jours plus tôt (*fig.* 4). Ceci pourrait être interprété comme un argument en faveur de l'hypothèse d'une action des CA sur la longévité par l'intermédiaire de l'ovaire, mais cette hypothèse devant en tout état de cause être rejetée, on doit en conclure que les CA sont pratiquement inactifs pendant la plus grande partie des 22 jours précédant la première ponte et que leur action sur l'organisme ne s'exerce qu'après cette date.

L'examen des femelles privées de CA après leur première ponte montre d'autre part que la réaction de l'ovaire à cette intervention est extrêmement rapide. Parmi les neuf animaux utilisables, on dénombre : un individu ayant fourni une ponte réduite et une ponte normale dans les 9 jours suivant l'intervention puis plus rien par la suite, deux individus ayant chacun fourni une ponte réduite (26 et 27 œufs) dans les 3 ou 4 jours suivant l'intervention, un individu ayant fourni 6 œufs 2 jours après l'intervention, cinq individus n'ayant plus pondu après l'intervention.

L'autopsie des femelles sacrifiées précocement montrent que la plupart ébauchent après l'ablation des CA une ponte qui n'arrive pas à maturité ou ne produit que quelques œufs mûrs (1 à 10) qui ne sont pas émis. Comme chez les témoins les pontes se succèdent à 3 jours d'intervalle, on peut conclure que l'ablation des CA bloque l'ovaire en moins de 3 jours, probablement en 48 h puisque le plus souvent la ponte suivant l'intervention n'a pas le temps de se produire. Si l'on admet un fonctionnement cyclique des CA tel que celui démontré chez la Blatte par Engelmann [6], il faut admettre un cycle très rapide et l'on en arrive ainsi à penser que les CA produisent seulement une décharge d'hormone entre chaque ponte. Ceci expliquerait l'énorme dispersion trouvée dans le volume et le rapport nucléoplasmique de cet organe chez *Locusta migratoria* adulte [7].

On peut donc conclure que les CA de *Locusta migratoria* sont pratiquement inactifs pendant les deux premières semaines de la vie imaginale,

du moins chez la femelle, puis sont actifs pendant tout le reste de cette vie imaginale. Cette activité qui peut être cyclique, s'exercerait au niveau de l'appareil génital mais aussi sur l'ensemble des tissus et aurait de ce fait une importante action sur la longévité de l'imago.

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) L. Joly, *Thèse*, Faculté des Sciences, Strasbourg, 1960.
(2) J. P. Roussel, *J. Ins. Physiol.*, 9, 1963, p. 349-361.
(3) E. Thomsen, *J. Exp. Biol.*, 26, 1949, p. 137-149.
(4) E. Thomsen et K. Hamburger, *J. Exp. Biol.*, 32, 1955, p. 692-699.
(5) J. de Wilde et J. A. de Boer, *J. Ins. Physiol.*, 6, 1961, p. 152-161.
(6) F. Engelmann, *Gen. Comp. Endocr.*, 2, 1962, p. 183-192.
(7) L. Joly, *J. Ins. Physiol.*, 10, 1964, p. 437-442.

(*Laboratoire de Biologie générale, Faculté des Sciences, 12, rue de l'Université, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

BIOLOGIE. — *Recherches histochimiques et histophysiologiques sur la neurosécrétion dans la chaîne nerveuse ventrale du Criquet migrateur,* Locusta migratoria. Note (*) de Mme **Denise Chalaye**, présentée par M. Étienne Wolff.

L'application de diverses techniques histologiques et histochimiques permet de classer les cellules neurosécrétrices des ganglions ventraux en quatre types essentiels dont l'un, localisé uniquement dans les ganglions abdominaux, présente, comme les cellules de la *pars intercerebralis*, une réaction positive au test des groupements disulfures et sulfhydryles. Des modifications cytologiques peuvent s'observer dans un autre de ces types au cours de l'intermue, chez la larve du stade IV, et en fonction de l'humidité relative, chez l'adulte solitaire.

L'existence de cellules neurosécrétrices dans la chaîne nerveuse ventrale de *Locusta migratoria* a été signalée par Fréon [(1), (2)] qui observe, en outre, des modifications histologiques au niveau de certaines cellules au cours de la vitellogenèse. Le but de mon travail était de compléter l'étude histologique par certaines techniques histochimiques, et de rechercher des variations cytologiques au cours d'états physiologiques variés, tels que l'intermue et le mode de vie grégaire et solitaire, et en fonction de certaines conditions d'humidité relative chez la larve et chez l'adulte solitaire et grégaire.

Étude histologique et histochimique. — Cette étude a été réalisée à partir d'adultes grégaires dont les ganglions, fixés au mélange de Helly et au mélange de Bouin, ont été soumis aux colorations classiques de la neurosécrétion : azan, fuchsine paraldéhyde, hématoxyline chromique phloxine de Gomori et aux réactions histochimiques suivantes : PAS (Hotchkiss Mac Manus), bleu Alcian (Adams Sloper), ferricyanure ferrique (Chèvremont Frédéricq), R. S. R. ou Red Sulfhydryl Reagent (Bennett Pearse).

A l'issue de ces recherches, j'ai observé, outre les cellules précédemment décrites (Fréon) [(1), (2)], de nouvelles cellules (type A' dans la classification suivante) qui se colorent à la fuchsine paraldéhyde mais qui ne présentent aucune affinité pour l'azocarmin.

Les cellules neurosécrétrices des ganglions ventraux ont été regroupées suivant leurs affinités tinctoriales et leurs caractéristiques histochimiques en quatre types essentiels : les types A, A', B et C qui se répartissent de la façon suivante :

— deux cellules du type A situées ventralement au centre du ganglion sous-œsophagien. Leur diamètre est d'environ 45 μ;

— deux cellules du type A' situées antérodorsalement de chaque côté des ganglions thoraciques. Leur diamètre est de 25 à 30 μ;

— deux paires de cellules du type B situées latéralement de chaque côté des ganglions abdominaux. Leur diamètre est d'environ 35 μ;

Fixation.	Helly.			Bouin.				
Coloration ou réaction histochimique.	Azan.	Hémat. chrom. Gomori.	PAS.	Ox. perm. + fuchs. parald.	Ox. perm. + bleu Alcian.	Réd. + ferricyanure ferrique.	Réd. + R. S. R.	Réd. + Bl. — SH + R.S.R.
Type A.....	+++	+++ (hem.)	o	+++	+	o	o	
» A'....	o	o	o	+++	+	o	o	
» B. ...	+++	+++ (phloxine)	o	+++	+++	++	+++	o
» C.....	+++	o	o	o	o	o	o	

Arvy Gabe (1961).

Fixation.	Bouin.						
Coloration ou réaction histochimique.	Azan.	Hémat. chrom. Gomori.	PAS.	Ox. perm. + fuchs. parald.	Ox. perm. + bleu Alcian.	Réd. + ferricyanure ferrique.	Réd. + DDD.
Pars interc.	Rouge	+++	±	+++	+++	++	+++

o, pas de réaction; ±, douteux; +, faible; ++, moyen; +++, fort.

— de nombreuses cellules du type C, réparties dans tous les ganglions où elles sont le plus souvent groupées en amas à emplacement constant; leur diamètre est variable suivant la localisation.

J'ai pu mettre en évidence des groupements disulfures et sulfhydryles uniquement dans les cellules du type B, ce qui m'a permis de les distinguer des autres types d'éléments neurosécréteurs. Par ailleurs, les cellules du type A retiennent l'hématoxyline du Gomori alors que les cellules du type B retiennent la phloxine. Cette classification concorde avec celle de certains auteurs qui ont distingué deux catégories de cellules dans la *pars intercerebralis*, et qui ont appelé A les cellules qui se colorent à l'hématoxyline, et B les cellules qui se colorent à la phloxine du Gomori. Les cellules du type A', bien qu'étant Gomori-négatives, ont été rapprochées des cellules du type A, car elles présentent, comme ces dernières, une faible affinité pour le bleu Alcian. Enfin, les cellules du type C sont celles qui ne se colorent qu'à l'azocarmin.

D'autre part, j'ai constaté l'absence de polysaccharides PAS-positifs dans le matériel neurosécrété.

Les cellules du type B, qui se colorent fortement au bleu Alcian (après oxydation au permanganate), au ferricyanure ferrique et au R. S. R. (après traitement réducteur), sont les seules de la chaîne nerveuse ventrale à présenter les mêmes caractéristiques histochimiques que les cellules de la *pars intercerabralis*; en effet, Arvy et Gabe ([3]) signalent, chez de nombreux Insectes et en particulier chez *Locusta migratoria*, la présence de groupements disulfures et sulfhydryles dans les cellules neurosécrétrices de la *pars intercerebralis*.

Variations cytophysiologiques au cours de l'intermue d'une larve du stade IV. — On constate que les cellules A, A′ et B sont vides de sécrétion, ce qui suggère qu'elles ne sont actives qu'au stade imaginal. Seules sont présentes les cellules du type C réparties dans tous les ganglions de la même façon que chez l'adulte, excepté cependant dans les ganglions abdominaux, où elles sont en nombre plus restreint.

Des modifications cytologiques ont été observées dans les cellules du type C des ganglions sous-œsophagien et thoraciques. Dans le ganglion sous-œsophagien, le taux de sécrétion et le nombre des cellules en activité, d'abord très faible au début du stade IV, devient important dès le 3e jour qui suit la mue et le demeure jusqu'à la fin du stade; dans les ganglions thoraciques, les variations du taux de sécrétion sont moins nettes. Ces observations suggèrent un rôle éventuel du ganglion sous-œsophagien et peut-être des ganglions thoraciques dans le contrôle de la mue.

Variations cytologiques en fonction de l'humidité relative et en fonction du mode de vie grégaire ou solitaire. — Dans le but d'examiner l'influence de l'humidité relative, les larves sont séparées en trois lots dès l'éclosion et soumises à des conditions hygrométriques variées (30, 60 et 80 % d'H. R.). J'ai étudié les larves grégaires du stade IV, les adultes solitaires et leurs témoins grégaires. Des modifications cytologiques en fonction de l'humidité relative s'observent dans les cellules du type C des ganglions sous-œsophagien et thoraciques, chez les adultes solitaires. Les cellules sont vides de sécrétion à 30 % d'H. R.; elles présentent un taux de sécrétion moyen à 60 % d'H. R. et très fort à 80 % d'H. R. De telles observations n'ont pu être faites ni chez les larves grégaires, ni chez les adultes grégaires. Par ailleurs, j'ai constaté que le système neurosécréteur de l'adulte grégaire est tout à fait comparable à celui de l'adulte solitaire. Cependant, les cellules du type A′ des solitaires sont souvent colorables à l'azocarmin alors qu'elles ne le sont pas chez les grégaires.

Des travaux récents montrent le rôle que peuvent jouer les ganglions ventraux dans le contrôle du métabolisme de l'eau. Maddrell (4) signale, chez *Rhodnius prolixus*, la présence d'un facteur diurétique localisé au niveau des cellules neurosécrétrices postérieures de la masse ganglionnaire du mésothorax. Wall et Ralph (5) observent dans le cerveau et les ganglions thoraciques de *Blaberus giganteus* des variations cytologiques pendant la déshydratation.

Chez *Locusta migratoria*, les variations sont à la fois liées au mode de vie et aux conditions d'humidité relative puisque ces dernières n'exercent leur influence que chez l'adulte solitaire où l'on note une accumulation de produit de sécrétion en forte humidité, et une vidange complète en milieu sec. Il peut donc s'agir d'un principe antidiurétique qui serait stocké dans des conditions de forte humidité et libéré en milieu sec.

La signification physiologique des cellules neurosécrétrices du type C, qui présentent des variations cytologiques en fonction de l'humidité relative, chez les adultes solitaires, et au cours de l'intermue, chez les larves du stade IV, est donc difficile à établir. La question se pose de savoir si les variations observées correspondent à une régulation du métabolisme de l'eau, ou bien au contrôle d'un autre phénomène conditionné par les variations hygrométriques.

(*) Séance du 9 juin 1965.
(1) *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1963.
(2) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1565.
(3) *Mem. Soc. Endocrin.*, 12, 1962, p. 331-334.
(4) *J. Exp. Biol.*, 40, 1963, p. 247-256.
(5) *Biol. Bull.*, 122, 1962, p. 431-438.

(*Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Paris,*
Groupe de Mme Raabe,
7, quai Saint-Bernard, Paris, 5e.)

BIOLOGIE. — *Recherches histophysiologiques sur la neurosécrétion dans la chaîne nerveuse ventrale d'une blatte,* Leucophaea maderae (*F.*). Note (*) de Mlle **Nicole de Bessé**, présentée par M. Étienne Wolff.

L'examen de la chaîne nerveuse ventrale de *Leucophaea* met en évidence, dans tous les ganglions, des cellules neurosécrétrices qui peuvent se rattacher à deux types. Au cours du cycle génital femelle, l'un de ces types présente des modifications intéressantes; il semble également varier en fonction du cycle nycthéméral et de l'humidité relative.

Dès 1941, Scharrer [1] signale la présence de cellules neurosécrétrices dans le ganglion sous-œsophagien des blattes; elle précise plus tard ses observations sur *Leucophaea maderae*. Chez cette même espèce, Tonelli [2] note des variations en fonction du cycle génital femelle. D'autres blattes ont été étudiées par Geldiay [3] et Füller [4] et un certain nombre d'éléments neurosécréteurs a été ainsi mis en évidence. Dans ce travail, j'ai fait le recensement des cellules neurosécrétrices de la chaîne nerveuse et observé les variations de la sécrétion en fonction de divers états physiologiques. Les ganglions ont été fixés au Helly, colorés à l'azan, la fuchsine paraldéhyde et l'hématoxyline chromique phloxine de Gomori; de plus, j'ai essayé de mettre en évidence l'ensemble des groupements disulfures et sulfhydryles au moyen de la technique du Red Sulfhydryl Reagent ou R.S.R., après un traitement réducteur et fixation au Bouin.

1. *Les cellules neurosécrétrices.* — Deux types de cellules neurosécrétrices ont pu être observés, les types A et C [5].

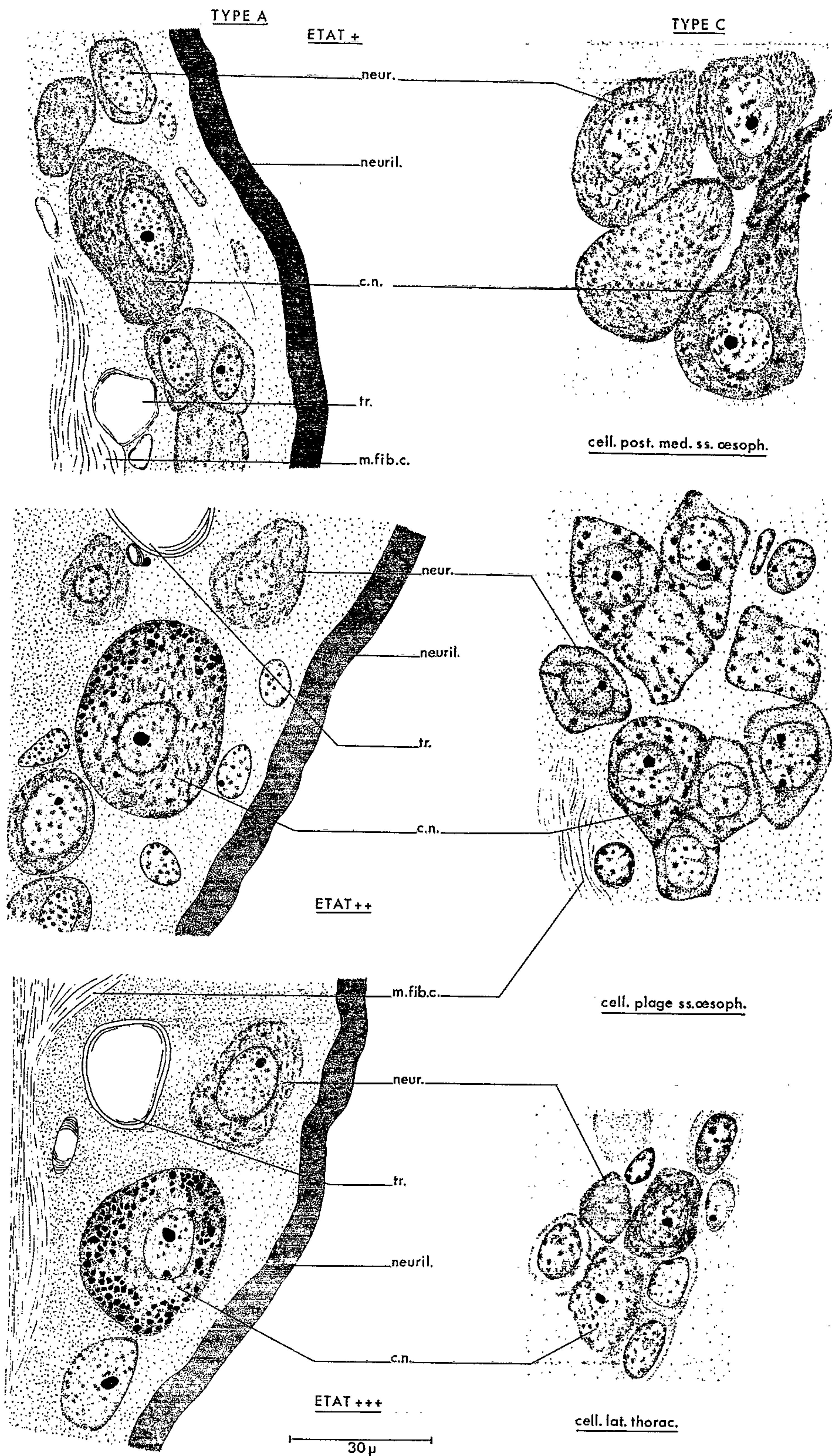
— Le type A correspond à des cellules colorables à l'azan, la fuchsine paraldéhyde et l'hématoxyline chromique phloxine de Gomori; l'existence de groupement sulfhydryles ou disulfures a pu être démontrée. Ces cellules, toutes semblables et relativement grosses (45 μ de diamètre) possèdent des grains de neurosécrétion généralement ronds, épars dans le cytoplasme, souvent amassés à un pôle; elles sont situées latéralement; il existe quatre cellules sous-œsophagiennes antérieures et postérieures; deux ou quatre cellules thoraciques antérieures et deux cellules latérales dans les quatre premiers ganglions abdominaux.

LÉGENDE DES FIGURES

Les différents types de cellules neurosécrétrices chez *Leucophaea maderae*.

A gauche, de haut en bas, variation de la neurosécrétion dans les cellules du type A.
A droite, cellules neurosécrétrices du type C.

neur., neurone; neuril., neurilemne; c. n., cellule neurosécrétrice; tr., trachée; m. fib. c., masse fibreuse conjonctive; cell. post. méd. ss. œsoph., cellule postérieure médiane sous-œsophagienne; cell. plage ss. œsoph., cellules de la plage sous-œsophagienne; cell. lat. thorac., cellules latérales thoraciques.


TYPE A
ETAT +
TYPE C
neur.
neuril.
c.n.
tr.
m.fib.c.
cell. post. med. ss. œsoph.
neur.
neuril.
tr.
c.n.
ETAT++
m.fib.c.
cell. plage ss.œsoph.
neur.
tr.
neuril.
c.n.
ETAT +++
30 µ
cell. lat. thorac.

— Les cellules du type C se colorent à l'azan et parfois à la phloxine après la technique de Gomori et donnent des résultats négatifs au R.S.R. La sécrétion est constituée par des amas de petits granules régulièrement dispersés dans tout le cytoplasme. Cependant la taille de ces cellules et de leur noyau peut différer. On distingue, d'une part, deux cellules sous-œsophagiennes postérieures médianes et deux cellules médianes antérieures ou postérieures dans les ganglions abdominaux quatre, cinq et six, dont la taille est de 30 à 40 μ et le noyau plutôt petit; d'autre part, des cellules plus petites (25 μ) à gros noyau, qui sont réparties en une plage centrale sous-œsophagienne d'une douzaine de cellules, en deux groupes latéraux postérieurs de trois à cinq cellules dans les ganglions thoraciques et six groupes latéraux dans le septième et dernier ganglion abdominal.

2. *Variations du taux de sécrétion au cours du cycle génital femelle.* — Les cellules neurosécrétrices C ne semblent présenter aucune variation; par contre la neurosécrétion des cellules A varie très nettement.

Juste après la mue imaginale, les cellules neurosécrétrices A ne présentent aucune sécrétion. Au cours de la première vitellogenèse qui dure environ 25 jours, on n'observe pas de grains de sécrétion. L'incubation des embryons commence alors et dure approximativement 2 mois et demi. La neurosécrétion apparaît en quantité importante (+++) au cours du deuxième mois d'incubation et se maintient à ce taux jusqu'à un jour après la mise bas. Une nouvelle phase de vitellogenèse débute alors au cours de laquelle j'ai constaté une diminution de la neurosécrétion (++). Lors de la deuxième période d'incubation, il y a une nouvelle augmentation du taux de neurosécrétion (+++). Les cellules A sous-œsophagiennes et thoraciques varient de façon synchrone; toutefois le taux d'accumulation dans le ganglion métathoracique est souvent moindre.

J'ai également étudié quelques femelles élevées en l'absence de mâles et quelques femelles castrées. Chez les premières, les ovocytes présentent une croissance aberrante : certains ont leur développement arrêté, d'autres croissent légèrement. Chez les femelles âgées de 4 jours à 2 mois, les cellules A sont toujours dépourvues de neurosécrétion tandis que les grains de sécrétion sont toujours visibles au niveau des cellules C. Chez les secondes, disséquées 15 jours et 1 mois après la castration, les résultats sont les mêmes que dans le cas précédent. L'absence de neurosécrétion chez ces femelles qui sont soit castrées, soit dans une phase de vitellogenèse anormale, tendrait à prouver que l'accumulation des produits de neurosécrétion se fait quand il y a incubation des œufs.

3. *Variations du taux de sécrétion en fonction du cycle nycthéméral et de l'humidité relative.* — J'ai mené ces deux expériences de front en faisant une première observation du cycle nycthéméral sur des animaux élevés à 30 % d'humidité relative et une seconde sur des animaux élevés à 80 %, la période d'éclairement qui dure 12 h, allant de minuit à midi. Les cellules

dont le taux de sécrétion varie au cours de ces expériences sont les mêmes que celles qui interviennent dans le cycle génital femelle, c'est-à-dire les cellules A. Malgré une certaine hétérogénéité, les résultats montrent que, dans les heures qui suivent l'extinction de la lumière et qui sont celles où les animaux sont les plus actifs, la sécrétion est présente en plus grande quantité que dans les heures d'éclairement; d'autre part, dans les conditions d'humidité, les cellules présentent un taux d'accumulation de sécrétion plus grand que celui des mêmes cellules dans les conditions de sécheresse. Ceci va dans le même sens que les observations récentes de Wall et Ralph (8); ces auteurs signalent que chez *Blaberus giganteus*, des cellules thoraciques ressemblant aux cellules A de *Leucophaea maderae* ont, dans des conditions de déshydratation un aspect particulier, avec un cytoplasme coagulé et des grains de sécrétion rassemblés à un pôle.

Conclusions. — Des relations certaines existent entre l'activité des cellules neurosécrétrices A sous-œsophagiennes, thoraciques et probablement abdominales et le cycle génital femelle. Il s'agirait maintenant de découvrir la nature exacte de ces relations. Il serait également intéressant de savoir si ces cellules interviennent pendant la vitellogenèse ou au contraire pendant l'incubation et si le produit de sécrétion qu'elles élaborent joue un rôle dans les phénomènes de reproduction ou dans d'autres phénomènes subissant des modifications liées au cycle génital, tel que le métabolisme de l'eau.

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) *Trans. N. Y. Acad. Sc.*, 17, 1955, p. 520-525.

(2) *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1962.

(3) *Biol. Bull.*, 117, n° 2, 1959, p. 267-274.

(4) *Zool. Jb. Phys.*, 69, n° 2, 1960, p. 232-238.

(5) Ce travail ayant été mené parallèlement à deux autres travaux, l'un sur *Locusta migratoria* (6), l'autre sur *Clitumnus extradentatus* (7), une notation commune a été adoptée, comprenant trois types principaux : A, B et C dont seuls les types A et C ont été retrouvés chez *Leucophaea maderae*.

(6) D. Chalaye, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 7010.

(7) M. Raabe, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6710.

(8) *Biol. Bull.*, 122, 1962, p. 431-438.

(*Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences,*
Groupe de Mme Raabe,
7, quai Saint-Bernard, Paris, 5e.)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Cultures organotypiques de parois du corps de Lombriciens.* Note (*) de M[lles] **Pierrette Duprat**, **Françoise Izoard** et M. **Jean-Marie Meunier**, présentée par M. Étienne Wolff.

Des explants de paroi du corps du Lombricien *Eisenia fœtida* Sav. se cultivent bien pendant 14 jours au moins, sur milieu synthétique.

Les fragments ont tendance à s'incurver. L'épiderme ancien s'étale, prolifère et recouvre les parties de l'explant mises à nu. Le tissu conjonctif est épaissi et la quasi-totalité des fibrilles de la musculature longitudinale a disparu.

Dans les cultures de deux fragments histocompatibles accolés, ces modifications sont réduites. Entre les deux explants, il se forme seulement un raccord épidermique. L'absence de tissu cicatriciel (due sans doute à l'absence de cœlomocytes) paraît entraîner l'absence de raccord musculaire.

En vue d'étudier les phénomènes accompagnant la prise et le maintien ou le rejet d'un greffon de paroi du corps chez les Lombriciens, nous avons fait appel à la technique de culture de tissus. Par ce moyen, nous avons pu limiter — sinon éliminer — l'influence des facteurs humoraux.

La méthode de culture de paroi du corps des Lombriciens sur milieu synthétique a été mise au point dans le Département de Culture de Tissus de la Faculté de Médecine de Bordeaux. Le milieu utilisé est le milieu C de Ét. Wolff et ses collaborateurs, légèrement modifié par J.-M. Meunier.

Dans une première partie de notre travail nous décrirons le comportement, *in vitro*, de fragments de paroi isolés. Dans une deuxième partie, nous étudierons les réactions de deux fragments accolés; ces fragments appartiennent à deux animaux différents, de même espèce et provenant d'un même élevage (de tels fragments, *in vivo*, sont histocompatibles).

Toutes les expériences ont été effectuées sur *Eisenia fœtida unicolor* Sav.

1. Culture de fragments de paroi du corps isolés. — La paroi du corps des Lombriciens comprend :

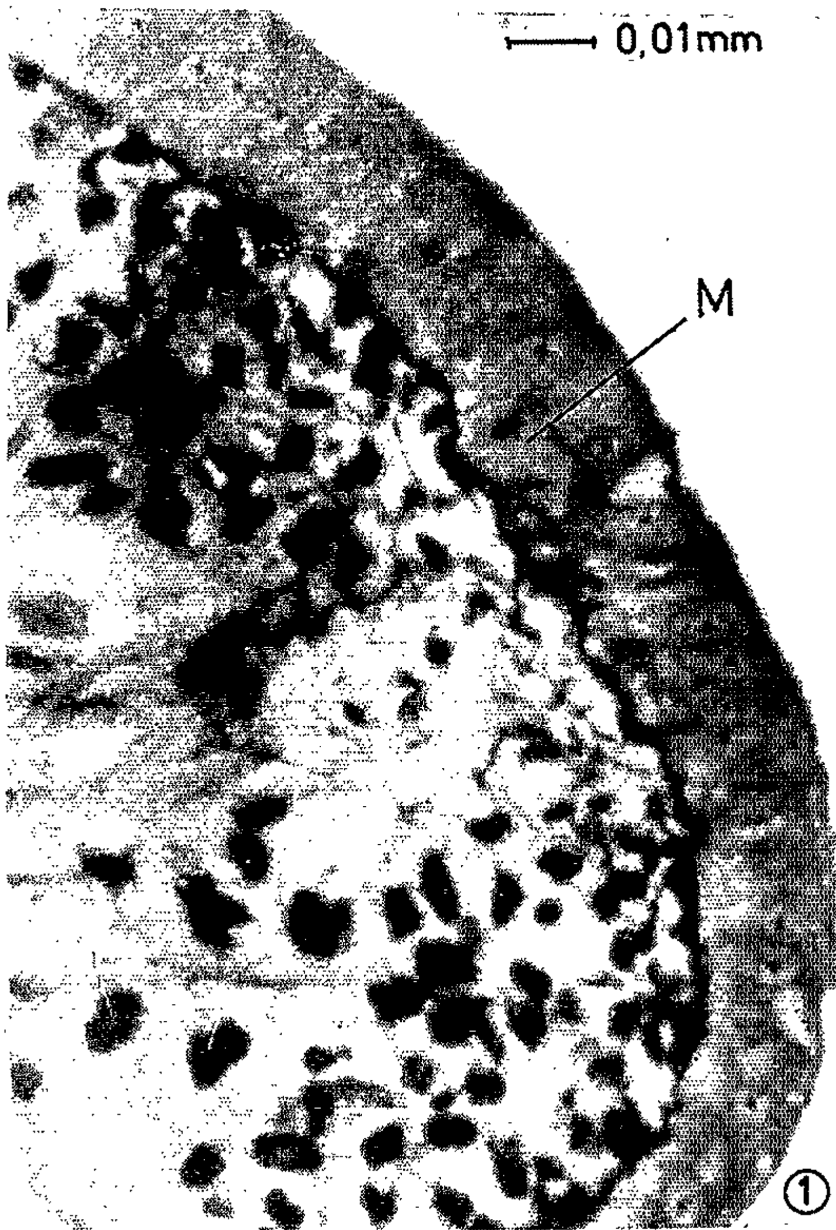
— un épiderme composé de hautes cellules de revêtement, de cellules glandulaires et de cellules basales indifférenciées; l'épiderme est limité par une basale de nature conjonctive et secrète une cuticule;

Explication de la Planche.

Fig. 1. — Explant d'*Eisenia fœtida*, au 7[e] jour de culture : épiderme et musculature circulaire (M, mitose épidermique).

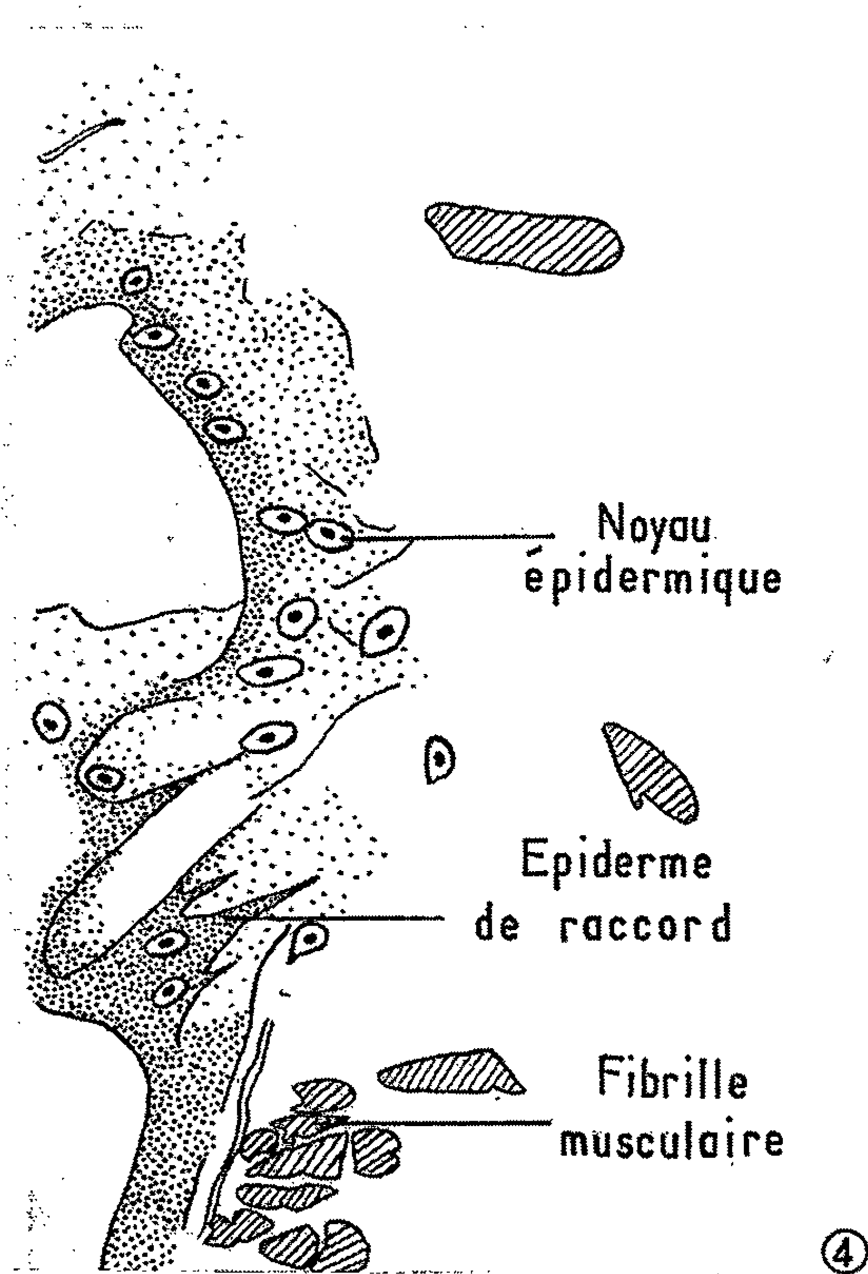
Fig. 2 et 3. — Raccord épidermique entre deux fragments (A et B) histocompatibles d'*Eisenia fœtida* accolés, au 7[e] jour de culture. Observation à deux grossissements différents.

Fig. 4. — Schéma explicatif de la photographie 3.


0,01mm
M
①


A
B
②
0,01mm


0,01mm
③


Noyau épidermique
Epiderme de raccord
Fibrille musculaire
④

— une musculature pariétale formée de deux couches : une musculature circulaire externe et une musculature longitudinale interne; contre cette dernière s'applique étroitement la somatopleure.

Les explants, de forme à peu près carrée, ont été prélevés sur la face dorsale de l'animal, en arrière des segments clitellaires, et mesurent 1 mm de côté. Leur région interne (somatopleure) est en contact avec le milieu de culture. La durée maximale de culture a été de 14 jours.

Les fragments de paroi du corps restent bien vivants et se recourbent sur eux-mêmes. L'épiderme ancien s'étale, prolifère et recouvre les parties de l'explant mises à nu.

Les observations ont été faites sur des coupes histologiques effectuées à 7 et 14 jours de culture.

1° *L'épiderme ancien* est dédifférencié. Les cellules sont presque toutes semblables, sans limites cellulaires nettes; leurs noyaux sont activés (noyaux hypertrophiés, à très gros nucléoles) et se multiplient par mitoses. Quelques rares cellules glandulaires subsistent. La basale conjonctive est très épaissie. La cuticule a un aspect normal.

2° *La musculature circulaire* est en bon état. Les noyaux sont rares et ne paraissent pas activés. Le collagène est de plus en plus épais de la région externe de cette musculature vers la région interne.

Dans la partie profonde, nous ne remarquons que peu de fibrilles musculaires. Le tissu conjonctif est épaissi, peu structuré. Le pigment est abondant.

3° Dans *la musculature longitudinale*, les fibrilles contractiles ont presque complètement disparu, sauf dans la partie externe, au contact de la musculature circulaire; les cloisons conjonctives subsistent.

4° A la face interne, *l'épiderme de recouvrement* est constitué de cellules à gros noyaux, semblables à ceux de l'épiderme ancien. Il est recouvert d'une cuticule, mais n'est pas limité par une basale conjonctive. Il commence à se cloisonner transversalement.

Contre cet épithélium s'accumulent :

— des cellules pigmentaires étoilées;

— du collagène ancien, vestige de la musculature longitudinale;

— quelques amœbocytes en multiplication.

5° *Les vaisseaux sanguins*, dans l'ensemble de l'explant, restent en bon état.

2. Culture de deux fragments histocompatibles accolés. — Les cultures ont été prolongées pendant 14 jours.

Les deux explants, bien vivants, sont réunis par un épiderme commun. L'ensemble est recouvert par les épidermes des deux fragments.

Nous décrirons d'abord les explants accolés en culture, puis leur zone de raccord. Les observations sont faites sur des coupes histologiques effectuées à 4, 8, 11 et 14 jours de culture.

A. *Les fragments.* — Ils sont en très bon état.

1° *L'épiderme ancien :* Sauf en bordure où il est dédifférencié, l'épiderme présente sa structure typique avec cellules glandulaires bien conservées. La basale épidermique et la cuticule ont un aspect normal. Les noyaux épidermiques sont activés et se multiplient rapidement par mitoses. Les mitoses, nombreuses à 4 jours de culture, deviennent moins fréquentes à 7 jours.

2° *La musculature circulaire :* Les fibrilles contractiles sont bien conservées dans toute l'épaisseur de la couche musculaire. On observe toutefois un léger épaississement des cloisons conjonctives, en particulier dans la partie profonde. Les noyaux musculaires sont activés. La pigmentation est normale.

Nous remarquons la présence de fibres nerveuses et de vaisseaux sanguins en bon état. Les neurones du système nerveux périphérique sont visibles.

3° *La musculature longitudinale :* Au contact de la musculature circulaire, les fibrilles contractiles sont en bon état; leurs noyaux sont activés. Cet aspect reste observable à 14 jours de culture.

Dans la région interne, les fibrilles longitudinales anciennes ont presque complètement disparu. Les cloisons conjonctives au contraire se maintiennent et les espaces vides de cette musculature se remplissent de nombreuses cellules pigmentaires étoilées, de quelques amœbocytes, de produits de dégénérescence et de fibrilles musculaires dédifférenciées. De 7 à 14 jours de culture, on assiste dans cette zone à un début de régénération des fibrilles musculaires.

4° *Dans la région tout à fait interne*, sous l'épiderme de recouvrement, le tissu conjonctif ancien très épaissi forme des amas non structurés.

Quelques fibrilles, dont certaines sont musculaires, sont orientées parallèlement à la musculature circulaire.

B. *La zone de raccord entre les deux fragments.* — Les deux fragments accolés ne s'unissent que par leurs épidermes. Leurs autres constituants ne se greffent pas. Il ne se forme pas de tissu cicatriciel, ni de raccord musculaire entre les deux explants, limités par du tissu conjonctif. Dans la zone d'accolement, nous observons parfois des cellules en dégénérescence et des cellules pigmentaires.

Conclusion. — Des explants de paroi du corps du Lombricien *Eisenia fœtida unicolor* Sav. se cultivent bien, pendant 14 jours au moins, sur milieu synthétique. L'épiderme et la musculature circulaire conservent un aspect normal. Cependant les fragments ont tendance à se recourber;

le tissu conjonctif est épaissi et la presque totalité des fibrilles de la musculature longitudinale disparaît.

Dans deux fragments accolés en culture, ces altérations sont nettement plus réduites. Néanmoins, ces deux fragments s'unissent uniquement par leurs épidermes. Il ne se forme pas entre eux de tissu cicatriciel, sans doute parce que les explants renferment peu de cœlomocytes. Même dans les cultures de 14 jours, nous n'avons jamais observé de véritable raccord musculaire. La présence d'un tissu cicatriciel paraît donc nécessaire à l'établissement d'un raccord définitif.

(*) Séance du 14 juin 1965.

(*Laboratoires de Zoologie de la Faculté des Sciences de Bordeaux,*
de Morphologie expérimentale du C. N. R. S.
et *d'Histologie de la Faculté de Médecine de Bordeaux,*
Département de Culture de Tissus.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Isolement et identification d'un nouveau dérivé diguanidique biologique, l'audouine (1.5-diamidinocadavérine), et de l'arcaïne (1.4-diamidinoputrescine), chez une Annélide Polychète marine,* Audouinia tentaculata *Montagu* (1). Note (*) de M. **Jean Roche**, Membre de l'Académie, Mlle **Christine Audit** et Mme **Yvonne Robin**.

Une base diguanidique nouvelle, à laquelle a été attribué le nom d'audouine, a été isolée des tissus d'une Annélide Polychète marine, *Audouinia tentaculata* Montagu. Cette base a été identifiée à la 1.5-diamidinocadavérine; elle est accompagnée de son homologue inférieur, la 1.4-diamidinoputrescine ou arcaïne, déjà isolée de certains Invertébrés.

L'analyse d'extraits tissulaires d'une Annélide Polychète marine sédentaire, *Audouinia tentaculata* Montagu, nous a révélé précédemment l'existence chez ce ver d'un corps ayant les caractères chromatographiques de l'arcaïne (1.4-diamidinoputrescine) (2). Ce dérivé était accompagné, en plus faible proportion, d'une base guanidique inconnue, de comportement chromatographique voisin, mais non identique.

Nous avons isolé ces deux guanidines, afin de contrôler l'identité de la première à l'arcaïne et de déterminer la structure de la seconde. L'isolement et l'identification de ces corps chez *Audouinia tentaculata* Montagu font l'objet de la présente Note.

1. *Isolement de l'arcaïne et de l'audouine.* — Deux préparations ont été effectuées, l'une à partir de 3 kg, l'autre de 4,3 kg d'*Audouinia.* Les animaux, soigneusement lavés à l'eau de mer, sont homogénéisés avec 2 vol d'eau distillée. L'homogénat est acidifié à pH 3-4 par H_2SO_4 et porté 5 mn à l'ébullition; après refroidissement, il est centrifugé et le résidu est reextrait 2 fois avec 1 vol d'eau selon le même protocole. Les liquides surnageants réunis sont neutralisés à pH 7,0 par Ba $(OH)_2$ et le précipité formé est centrifugé. L'extrait neutralisé est passé sur une colonne (500 ml de résine par kilogramme de tissu) d' « Amberlite I R C 50 » H^+ 50-100 « mesh », qui fixe les dérivés guanidiques basiques; après lavage à l'eau de la colonne, ceux-ci sont élués de la résine par HCH_3COO 2 N. La fraction donnant une réaction de Sakaguchi positive est concentrée à sec sous vide. Le résidu d'évaporation, repris par l'eau et ajusté à pH 7,0 par la pyridine, est passé sur une colonne (400 ml de résine par kilogramme de tissu) d' « Amberlite I R C 50 » 100-200 « mesh » sous forme pyridine équilibrée avec un tampon pyridine-acide acétique M de pH 7,0, qui fixe les dérivés basiques; la colonne est lavée avec ce même tampon, puis éluée avec HCH_3COO 2 N, en suivant l'élution par chromatographie sur papier dans le solvant : pyridine, alcool

isoamylique, HCH_3COO, eau (8 : 4 : 1 : 4), avec révélation des dérivés guanidiques par la réaction de Sakaguchi. On commence à recueillir l'arcaïne dans l'éluat lorsque le volume de celui-ci atteint environ 2 fois le volume de résine utilisé. La sortie de l'audouine s'amoce presque en même temps, mais elle est plus lente, si bien que les fractions terminales renferment de l'audouine chromatographiquement pure. On concentre séparément sous vide à un petit volume les fractions renfermant le mélange d'arcaïne et d'audouine (fraction 1) et celles contenant l'audouine seule (fraction 2); on les décolore au charbon (Norit A) et les évapore à sec sous vide, sur P_2O_5 et KOH.

L'arcaïne a été isolée de la fraction 1 : le résidu d'évaporation de celle-ci est repris par le minimum d'eau et acidifié par H_2SO_4 (virage du rouge Congo); il se forme immédiatement un précipité de sulfate d'arcaïne, qu'on laisse cristalliser une nuit au frigidaire. Le précipité contient la presque totalité de l'arcaïne, alors que la plus grande partie de l'audouine reste dans les eaux mères; on le recueille par centrifugation et le recristallise dans l'eau chaude. Nous avons préparé à partir du sulfate d'arcaïne obtenu (rendement : environ 90 mg par kilogramme de tissu) le chloroplatinate et le picrate de la base; ils ont été précipités en milieu aqueux et recristallisés, le premier dans l'eau chaude le second dans l'alcool à 50 %.

L'audouine a été isolée de la fraction 2. Elle a été cristallisée à l'état de sulfate, selon la technique utilisée pour l'arcaïne (Rdt : environ 15 mg par kilogramme de tissu). La formation du picrate, qu'on a recristallisé dans l'alcool à 50 %, a permis de purifier l'audouine. Une partie du picrate obtenu a été retransformée en sulfate : le produit, dissous dans l'alcool à 50 %, a été filtré à travers « Dowex 1 X 8 » 50-100 « mesh », qui fixe l'acide picrique, et l'effluent a été évaporé sous vide. Le résidu, repris par très peu d'eau, a été acidifié par SO_4H_2 (virage du rouge Congo). Après 24 h au frigidaire, le sulfate d'audouine a été recueilli et recristallisé 2 fois dans l'eau chaude.

2. *Identification de l'arcaïne.* — Le chloroplatinate d'arcaïne isolé d'*Audouinia tentaculata* cristallise en aiguilles oranges peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau chaude, insolubles dans les solvants organiques. F 208° (F du chloroplatinate d'arcaïne de synthèse : 208°). Analyse : $C_6H_{16}N_6$, $PtCl_6H_2$, calculé %, C 12,35; H 3,09; N 14,45; Cl 36,6; trouvé %, C 12,3; H 3,2; N 14,2; Cl 36,5. Le picrate de la base cristallise en aiguilles jaunes très peu solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool aqueux et l'acétone, insolubles dans l'éther. F 246-247° (F du picrate d'arcaïne de synthèse : 246-247°). Analyse : $C_6H_{16}N_6$, $2\,C_6H_3O_7N_3$, calculé %, C 34,30; H 3,49; O 35,54; N 26,67; trouvé %, C 34,2; H 4,0; O 35,3; N 26,6. Enfin, les caractères chromatographiques et électrophorétiques de l'arcaïne isolée d'*Audouinia* sont identiques à ceux de la 1.4-diamidinoputrescine (arcaïne) de synthèse. L'ensemble de ces résultats

nous permet de conclure que l'un des produits isolés d'*A. tentaculata* Montagu est bien l'arcaïne.

3. *Identification et synthèse de l'audouine.* — L'audouine base est une huile jaune pâle, soluble dans l'eau, insoluble dans les solvants organiques. Elle donne la réaction de Sakaguchi, caractéristique des guanidines monosubstituées, mais ne réagit pas avec la ninhydrine; son comportement électrophorétique et sur résines échangeuses d'ions montre qu'elle est fortement basique.

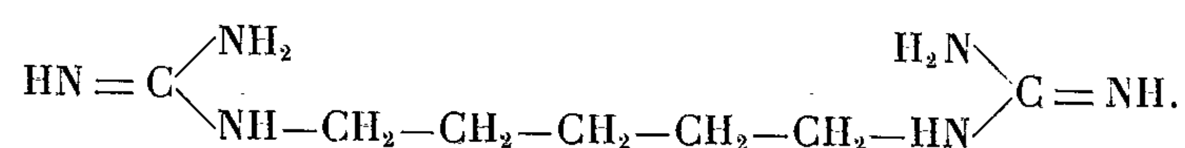
Le sulfate d'audouine cristallise en aiguilles blanches (F 317-318°); il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude, insoluble dans les solvants organiques. Sa composition élémentaire (%) est la suivante : C 29,4; H 7,5; N 29,5; S 11,1; O 22,0; elle correspond à la formule brute $C_7H_{18}N_6$, SO_4H_2.

Le picrate d'audouine cristallise en aiguilles jaunes (F 226-227°), insolubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool aqueux et l'acétone, insolubles dans l'éther. Sa composition élémentaire (%) : C 35,1; H 4,0; N 26,1; O 34,7, correspond à la formule brute $C_7H_{18}N_6$, $2\,C_6H_3O_7N_3$.

L'analyse des deux sels conduit donc à la formule brute de la base $C_7H_{18}N_6$, qui est celle de la 1.5-diamidinocadavérine, homologue supérieur de l'arcaïne.

La 1.5-diamidinocadavérine a été préparée par amidination totale de la cadavérine au moyen de la S-méthylisothiourée selon la méthode de Schütte [3] : 2 g (11,4 mmoles) de dichlorhydrate de cadavérine dissous dans 2,5 ml d'ammoniaque concentrée ont été traités par 5,11 g (34 mmoles) de sulfate de S-méthylisothiourée et abandonnés 48 h à 20°. Le précipité formé recueilli sur verre fritté, lavé à l'alcool et séché à l'alcool-éther, a été purifié par recristallisation dans l'eau chaude. Nous avons obtenu 2,5 g de sulfate de diamidinocadavérine (Rdt 77 %). F 318-320°. Analyse : $C_7H_{18}N_6$, SO_4H_2, calculé %, C 29,57; H 7,09; N 29,56; O 22,51; S 11,27; trouvé %, C 29,9; H 7,1; N 29,2; O 22,7; S 11,4. A partir du sulfate de diamidinocadavérine, nous avons préparé le picrate. F 226-227°. Analyse : $C_7H_{18}N_6$, $2\,C_6H_3O_7N_3$, calculé %, C 35,4; H 3,75; N 26,08; O 34,76; trouvé %, C 35,1; H 4,0; N 26,1; O 34,7. La composition élémentaire, les caractères analytiques et le comportement en chromatographie et à l'électrophorèse du produit de synthèse sont identiques à ceux de l'audouine naturelle.

En résumé, nous avons isolé, des tissus d'*Audouinia tentaculata* Montagu, une nouvelle diguanidine biologique, l'audouine, qui a été identifiée à la 1.5-diamidinocadavérine :



Les tissus du même ver renferment en outre l'homologue inférieur de l'audouine, la 1.4-diamidinoputrescine ou arcaïne, dont la présence dans un petit nombre d'autres organismes (*Arca noæ, Hirudo medicinalis*) a déjà été signalée.

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) Travail réalisé avec la collaboration technique de Mlle Y. Guillou.

(2) Y. Robin, N. V. Thoai, L. A. Pradel et J. Roche, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 1892.

(3) E. Schütte et F. Hope-Seylers, *Z. Physiol. Chem.*, 279, 1943, p. 52.

(*Laboratoire de Biochimie générale et comparée, Collège de France, Paris*
et *Laboratoire de Biologie marine du Collège de France, Concarneau, Finistère*.)

VIROLOGIE. — *Sélection par chromatographie de souches poliomyélitiques.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Delsal**, **Pierre Lépine**, Membre de l'Académie et Mlle **Valentine Sautter**.

En choisissant une fraction chromatographique déterminée pour ensemencer les cellules de rein de singe il est possible, après quelques sélections, d'obtenir une souche poliomyélitique modifiée chromatographiquement, qui semble génétiquement stable, mais qui a conservé ses autres facteurs d'identification.

Dans une Note précédente (1) nous avons montré que chaque souche poliomyélitique avait un spectre chromatographique propre, caractérisé par trois nombres correspondant aux pourcentages d'élution par le tampon phosphaté 0,01 et 0,02 M et par le gradient de chlorure de sodium. La même année, Hodes, Zepp et Ainbender (2) ainsi que Hollinshead (3) sont arrivés à des conclusions similaires.

Prenons l'exemple de la souche Mahoney dont 90,1 % s'élue avec le tampon phosphaté 0,01 M et 9,9 % avec le gradient de chlorure de sodium. Reprenons cette dernière fraction pour ensemencer les cellules de rein de singe : nous obtenons une nouvelle souche dont 47,5 % s'élue avec le gradient de chlorure de sodium. Si nous reprenons à nouveau cette fraction comme inoculum nous arrivons, par sélections successives de cette fraction, à une souche dont 92,9 % s'élue avec le gradient de chlorure de sodium. Nous avons donc obtenu une souche Mahoney modifiée qui ne s'élue plus avec le tampon phosphaté 0,01 M comme une souche virulente, mais avec le gradient de chlorure de sodium comme une souche atténuée type Sabin.

Le tableau donne des expériences identiques effectuées avec les souches Sabin type 1, Sabin type 2, MEF_1 type 2 adaptée à la Souris. Dans tous les cas on obtient une souche modifiée qui ne s'élue plus comme la souche initiale.

La souche Mahoney modifiée s'élue donc comme une souche atténuée : mais cela ne veut pas dire que la souche est devenue atténuée pour l'animal. En effet, des expériences sur singes ont montré que la souche n'avait perdu qu'une partie de sa virulence. Il en a été de même avec la souche MEF_1 type 2 modifiée, essayée sur souris. Nous avons également trouvé que le facteur d'identification température (RCT 40) n'avait pas non plus été modifié.

Cependant des expériences faites avec le RNA viral nous ont montré que le caractère génétique initial de la souche était modifié. Le RNA extrait de la souche Mahoney initiale par la méthode au phénol, est ensemencé sur cellules de rein de singe; nous obtenons une souche dont le caractère chromatographique correspond à la souche initiale. Nous vérifions à chaque expérience qu'un témoin RNA traité à la RNase ne pousse pas.

Mahoney.			Sabin type 1.			Sabin type 2.			Sabin type 2.			MEF₁.		
						Souche initiale.								
90,1	0	9,9	0,5	0,3	99,1	Traces	30	69,6	Traces	30	69,6	0	99,4	0,6
		↓	↓			↓					↓			↓
						Souche : 1re sélection.								
41	11,5	47,5	92,4	2,7	4,8	28	43,3	28,7	0	21,1	78,8	3,5	93,3	3,2
		↓	↓			↓					↓			↓
						Souche : 2e sélection.								
29	2,7	68,2	71,2	26	2,7	62,4	29,6	8	0	11,4	88,6	36,3	14,5	49,2
		↓	↓			↓					↓			↓
						Souche : 3e sélection.								
0,8	3,5	95,7	90	5,4	4,4	93,1	3,7	3,2	0	14,6	85,3	5,1	3,2	91,7
		↓	↓			↓					↓			↓
						Souche modifiée.								
0,3	6,7	92,9	98	1	1	94,3	1,6	4	0	3,5	96,5	0,5	0	99,4
						RNA.								
0,25	2,5	97,25	98,6	0,2	1,2	95,1	1,4	3,5	0,6	14,3	85,1	0	0	99,9
						50e *passage.*								
Traces	0,1	99,8	99,3	0,5	0,1	–	–	–	–	–	–	3,7	5,3	91

Pour les diverses souches indiquées les trois nombres correspondent aux pourcentages d'élution par le tampon phosphaté 0,01-0,02 M et par le gradient de chlorure sodium.

Par contre, si nous extrayons le RNA de la souche Mahoney modifiée et si nous effectuons la chromatographie du virus ayant poussé sur cellules de rein de singe, nous avons une élution chromatographique qui correspond à celle de la souche modifiée. Le passage par le RNA n'a pas modifié le caractère chromatographique de la souche : la souche est donc génétiquement stable.

Nous avons aussi voulu nous rendre compte si la souche, par passages successifs, ne retournait pas au caractère initial. Pour cela nous avons effectué 50 passages de ces souches modifiées : la chromatographie nous a montré que la souche conservait son caractère modifié.

Comment dès lors interpréter ces résultats ?

Par des expériences électrophorétiques, Polson et Cramer (4), Cramer et Svensson (5) sont arrivés à la notion d'hétérogénéité des souches poliomyélitiques. Tumilowicz et Hummeler (6) montrent également l'hétérogénéité des particules de poliovirus. Agol et coll. (7) ont aussi séparé sur DEAE-cellulose la souche Mahoney en deux variants, différents l'un de l'autre dans leur comportement chromatographique. Nous pensons donc que la chromatographie sur DEAE-cellulose peut séparer diverses particules infectieuses d'une souche, et que cette méthode de sélection permet

d'enrichir une catégorie déterminée de particules dont le facteur d'identification E (élution) est différent. Le RNA viral de la souche sélectionnée induit la synthèse des protéines de la capside : le spectre d'élution chromatographique est fonction des radicaux libres des acides aminés de cette capside.

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 290.
(2) *Virology*, 11, 1960, p. 306.
(3) *Med. exp.*, 2, 1960, p. 303.
(4) *Biochem. biophys. Acta.*, 29, 1958, p. 187.
(5) *Experientia*, 17, 1961, p. 49.
(6) *J. Bact.*, 87, 1964, p. 1105.
(7) *Acta virol.*, 6, 1962, p. 253.

(*Service des Virus, Institut Pasteur, Paris.*)

BIOPHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Résonances piézoélectriques entre 100 et 300 MHz de constituants des acides nucléiques et d'acides aminés.* Note (*) de MM. **Serge Toulsky** et **Marcel Read**, présentée par M. Jean Lecomte.

Des résonances piézoélectriques, dans une région comprise entre 100 et 300 MHz, ont été observées dans quelques bases et nucléosides des acides nucléiques, ainsi que dans une série d'acides aminés. On montre que les déplacements en fréquence, par rapport à la température, sont de l'ordre de 10^{-4} et pratiquement indépendants de la fréquence elle-même. L'intensité des spectres est fortement influencée par la grosseur des grains constitutifs de l'échantillon.

Des effets de résonance piézoélectrique ont été observés, par plusieurs auteurs [(1) à (5)], dans toute une série de biomolécules, depuis les travaux originaux de Duchesne et Monfils (1), qui les détectèrent en 1955 dans certains acides nucléiques. Les recherches, déjà nombreuses, effectuées sur cette question, mesurent l'intérêt qu'elle est susceptible de représenter dans le domaine de la Biologie, en sorte qu'il paraît utile d'étendre les observations antérieures, non seulement à d'autres biomolécules, mais aussi

TABLEAU I.

Substances.	ν (MHz).	$\Delta.10^4$ (température ordinaire).	ν (MHz).	$\Delta.10^4$ (température ordinaire).
Bases :				
Cytosine	193	2,6	30	1,8 (2)
5-iodouracile	200	4,3	46	5,1
Nucléosides :				
Désoxyadénosine	198	5,0	45	5,4
Désoxycytidine.HCl	200	1,2	45	1,7
Thymidine	201	3,3	32	2,8
Désoxyuridine	196	5,6	44	6,1
Uridine	290	3,0	32	2,5
Adénosine	200	2,8	45	3,2
Cytidine	195	3,0	33	3,5
Cytidine.H_2SO_4	125	4,0	40	4,8
Acides aminés :				
Glycocolle	250	7,3	43	6,7
L-tyrosine	260	5,6	45	5,8
DL-α-alanine	147	4,9	45	5,0
Histidine.HCl.H_2O	290	5,2	46	5,4
Acide L-aspartique	276	5,1	45	5,2
L-leucine	282	5,4	45	5,0
L-di-iodotyrosine	273	6,2	42	6,0

à d'autres domaines de fréquences. En effet, la plupart des travaux se sont limités à la région de 30 MHz. La présente Note a donc pour but d'explorer une zone différente comprise entre 100 et 300 MHz et d'y détecter des résonances de constituants d'acides nucléiques, et d'acides aminés, en incluant, notamment, le 5-iodouracile et la désoxycytidine, pour lesquels aucune information n'était connue. L'appareillage, semblable à celui utilisé par les auteurs antérieurs (1), était constitué essentiellement par le circuit LC d'un oscillateur à superréaction fonctionnant dans la gamme de 100 à 300 MHz.

Dans le tableau I, sont rassemblées les substances qui ont été soumises à l'examen et qui comprennent des bases d'acides nucléiques, des nucléosides et des acides aminés. Dans tous les cas, on a constaté que les raies de résonance se distribuent entre 100 et 300 MHz; toutefois, les valeurs données dans la seconde colonne du tableau correspondent aux raies les plus appropriées à une mesure du Δ, qui représente la dépendance de la fréquence par rapport à la température. L'expression en est donnée par la relation (1)

$$\Delta = -\frac{1}{\nu}\frac{d\nu}{dt} = \alpha\gamma,$$

où α est le coefficient d'expansion thermique et γ la constante de Grüneisen. A titre de comparaison on a réuni dans la dernière colonne les valeurs de Δ déterminées dans la région de 30 MHz et à température ordinaire. On remarque que ces grandeurs, qui sont de l'ordre de 10^{-4} sont cependant légèrement plus élevées pour les acides aminés que pour les autres composés. En outre, dans les limites des erreurs de mesure, elles apparaissent pratiquement indépendantes de la fréquence en accord avec les études préliminaires de Duchesne et Monfils (1).

Il est intéressant de noter, en accord avec Frenkel (6), que l'intensité des spectres piézoélectriques peut dépendre très fortement des dimensions des cristallites constituant les échantillons. C'est ainsi que la DL-α-alanine



Spectre piézoélectrique de la DL-α-alanine.

finement pulvérisée ne donne aucune raie, tandis que, lorsqu'elle est constituée d'éléments de l'ordre de 150 μ, elle donne lieu aux résonances que représente la figure.

En conclusion, on peut donc dire que l'état de pulvérisation de l'échantillon peut déterminer, dans une certaine mesure, la détectabilité des spectres piézoélectriques et il est, par conséquent, important de prendre ce facteur en considération pour les recherches ultérieures.

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) J. Duchesne et A. Monfils, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 41, 1955, p. 165; *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 762; *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 749.
(2) M. Read et J. Duchesne, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1724.
(3) G. Mesnard et D. Vasilescu, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3373 et 259, 1964, p. 1451.
(4) D. Vasilescu et G. Mesnard, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4843.
(5) S. Toulsky, *J. Chim. struct.*, U. R. S. S. (sous presse).
(6) L. Frenkel, *J. Res. N. B. S.*, 676, 1963, p. 197.

(Département de Physique atomique et moléculaire de l'Université de Liège, Institut d'Astrophysique, Cointe-Sclessin, Belgique.)

BIOCHIMIE. — *Interaction du bromhydrate d'éthidium (BET) avec les polyribonucléotides. Applications à l'étude des réactions d'hybridation.* Note (*) de MM. **Jean-Bernard Le Pecq** et **Claude Paoletti**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'effet d'une structure secondaire organisée sur la fixation du bromhydrate d'éthidium (BET) par les polyribonucléotides est étudiée. Les mesures de la variation de la fluorescence du BET accompagnant cette fixation permet d'étudier les réactions d'hybridation entre polyribonucléotides. Celles-ci suggèrent l'existence d'un complexe poly (A-I).

Dans une Note précédente [1], nous avons montré que la fixation du bromhydrate d'éthidium (BET) sur les acides nucléiques s'accompagne d'une augmentation considérable de sa fluorescence.

Dans la présente Note, nous étudions la variation de l'intensité de fluorescence du BET lors de sa fixation sur les polyribonucléotides de synthèse. Cette mesure permet de mettre en évidence les différentes réactions d'hybridation entre polyribonucléotides.

Le bromhydrate d'éthidium (Boots Pure Drug Co.), les polyribonucléotides proviennent du Laboratoire Miles.

Les mesures spectrofluorimétriques sont effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre « Zeiss P. M. Q II » muni de son dispositif de fluorescence. La longueur d'onde excitatrice est 546 mμ. La longueur d'onde d'émission est 590 mμ.

L'interaction entre le poly A et le poly U est étudiée par la méthode des variations continues à une longueur d'onde sélective selon la méthode de Massoulie et coll. [2] qui permet de montrer la formation de deux complexes poly (A-U) et poly (A-2 U).

Sur la figure 1, nous avons représenté les résultats d'une telle expérience. De plus, après mesure de la densité optique, un excès de BET capable de saturer tous les polynucléotides en solution est ajoutée. La mesure de l'intensité de fluorescence est alors effectuée. Les résultats sont portés sur la partie supérieure de la figure 1.

La figure 2 représente les résultats d'une expérience analogue effectuée avec le poly A et le poly I.

Dans le cas du mélange poly I et poly C, on obtient en fluorescence un seul point d'équivalence correspondant au complexe poly (I-C). La fixation du BET par le poly (I-C) est sensiblement identique à celle obtenue pour le poly (A-U).

On note que l'addition du BET au poly A (en milieu acide ou milieu neutre) au poly I, poly C et poly U en milieu neutre ne s'accompagne pas d'augmentation notable de l'intensité de fluorescence contrairement à ce qui est observé avec les hybrides.

Pour le poly (A-U), (I-C) et (A-2 U) le rapport entre l'intensité de fluorescence émise par le BET fixé et le BET libre pour la longueur d'onde excitatrice choisie est le même que pour le RNA total de cellules animales, environ 60 [1]. On peut alors calculer, à partir des mesures fluorimétriques, la quantité de BET fixé sur les polyribonucléotides et étudier l'équilibre BET fixé-BET libre.

Sur la figure 3 sont représentés les résultats d'une telle étude. La représentation adoptée est celle de Scatchard [3] (r/c en fonction de r, r étant

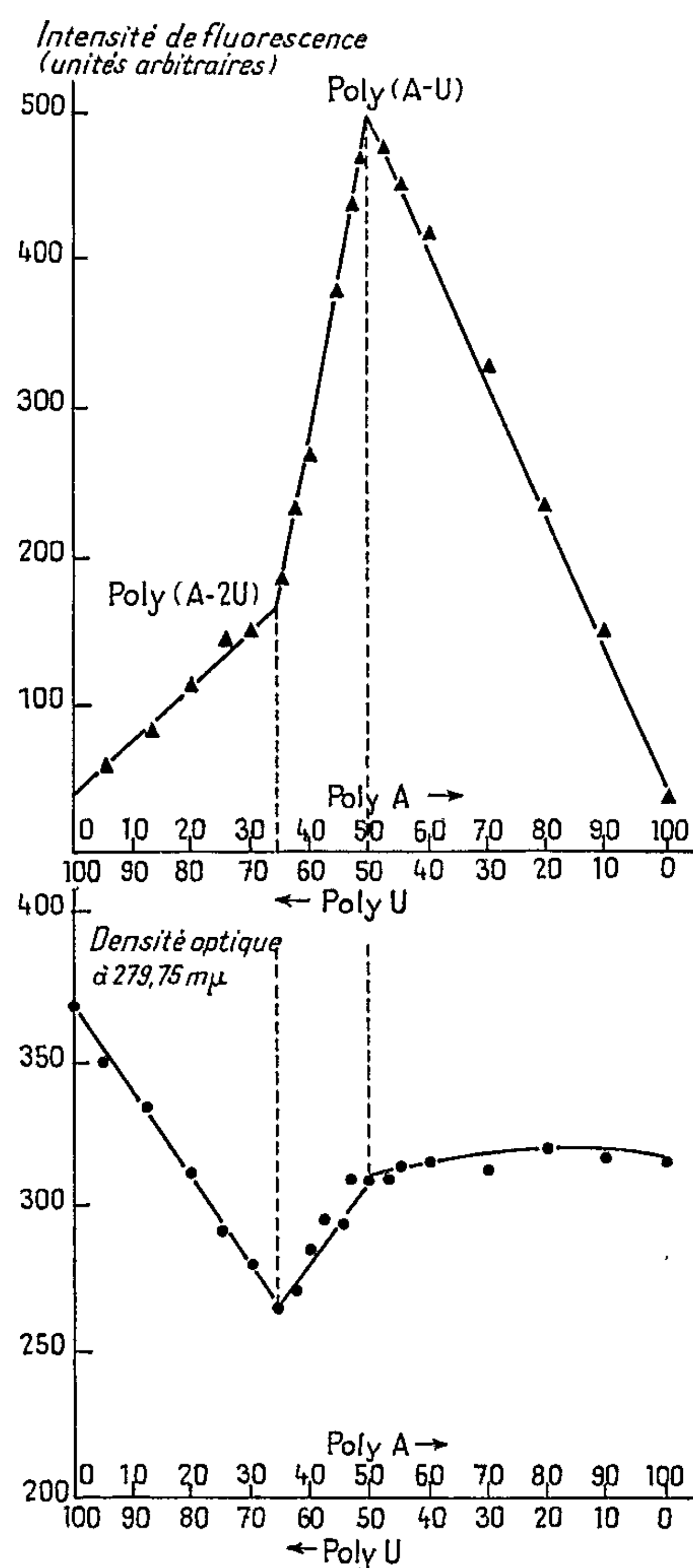


Fig. 1. — Étude de l'interaction poly A-poly U par la méthode des variations continues. La formation des complexes est suivie par mesure de la densité optique à 279,75 mμ (figure inférieure) (concentration totale en nucléotides : environ 10^{-4} M) et par mesure de l'intensité de la fluorescence des solutions obtenues à partir de celles ayant servi précédemment aux mesures de densité optique par dilution à moitié avec une solution de BET à 40 g/μml.

Toutes les solutions sont en 0,2 M ClNa, Tris HCl 0,2 M, pH 7,4.
Les mesures sont faites à la température du laboratoire.

la fraction des sites occupés sur les polymères pour une concentration libre de BET égale à c). Si tous les sites sont équivalents, la représentation est linéaire et la droite obtenue coupe l'axe des abscisses au point d'abscisse n, nombre des sites sur le polymère. La pente de cette droite est égale à la constante intrinsèque d'association.

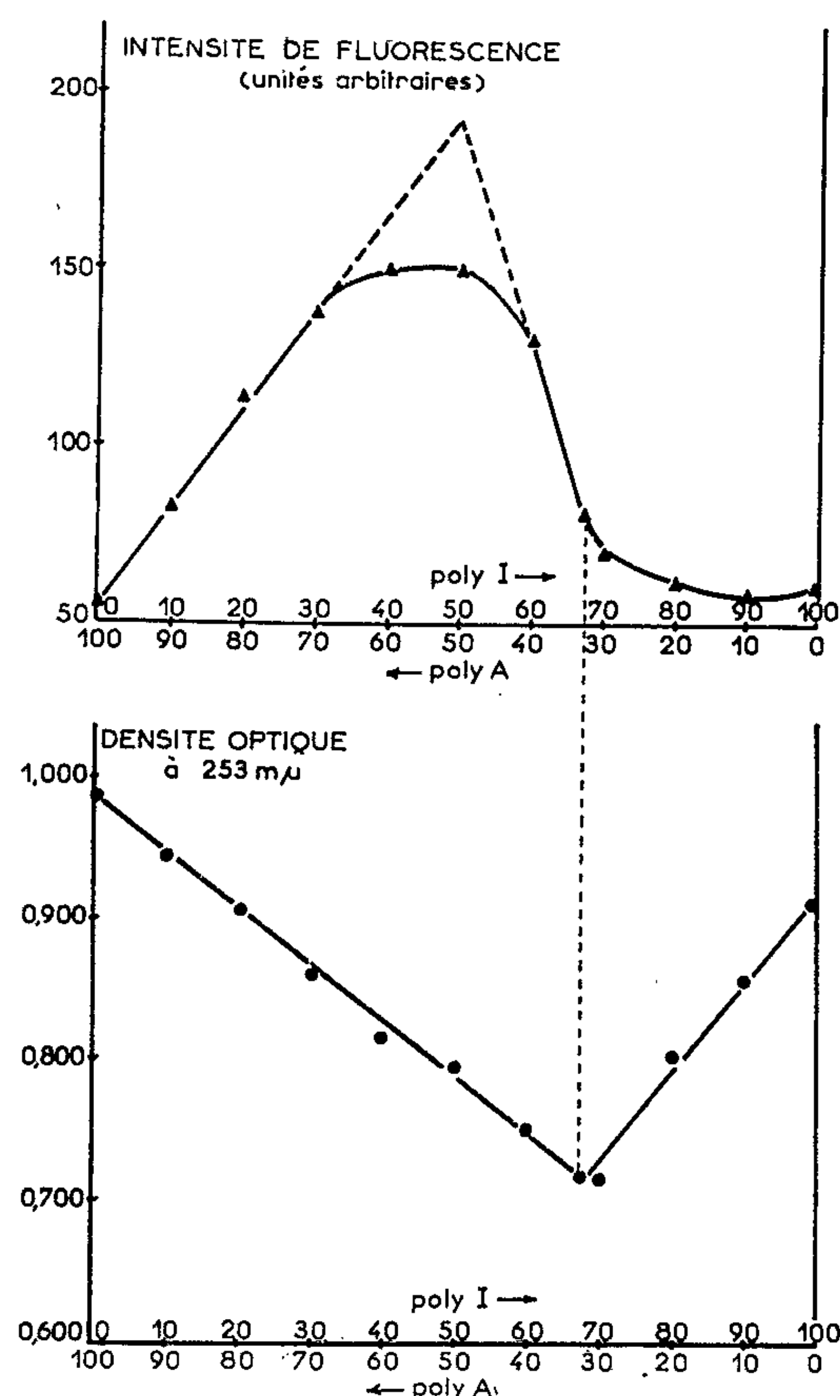


Fig. 2. — Étude de l'interaction poly A-poly I par la méthode des variations continues La formation des complexes est suivie par mesure de la densité optique à 253 mμ (concentration totale en nucléotides : environ 10^{-4} M) (figure inférieure) et par mesure de l'intensité de fluorescence des solutions obtenues à partir de celles ayant servi précédemment aux mesures de densité optique, en ajoutant à 1 ml 0,1 ml de BET à 40 μg/ml (figure supérieure).

Toutes les solutions sont en 0,1 M ClNa, tampon phosphate 0,02 M, pH 6,9.

Les mesures sont faites à la température du laboratoire.

Dans le cas du poly (A-U) et du poly (I-C) le nombre de sites est d'environ 1 pour 7 nucléotides et la constante de dissociation $K_D = 1,5 . 10^{-6}$M pour les conditions de la figure 3. Le nombre de sites dans le cas du poly (A-2 U) est beaucoup plus faible environ 1 pour 25 nucléotides avec une constante de dissociation peu différente.

Discussion. — Les mesures de la variation de l'intensité de fluorescence du BET en présence des polyribonucléotides permet de mettre immédia-

tement en évidence la formation d'hybrides et d'en calculer la quantité formée. Elles se prêtent donc facilement à des mesures de cinétique d'hybridation; d'autre part, étant donné les grandes variations de l'intensité de fluorescence, elles ont l'avantage d'être extrêmement sensibles et des traces de structure hybride peuvent être mises en évidence.

La fixation du BET sur les polyribonucléotides accompagnée d'augmentation de fluorescence apparaît comme essentiellement liée à leur structure secondaire. Les structures à un seul brin sont pratiquement sans effet. Les structures à deux brins hétérologues tel que poly (A-U) poly (I-C) fixent plus que les structures à trois brins poly (A-2 U) et poly (A-2 I).

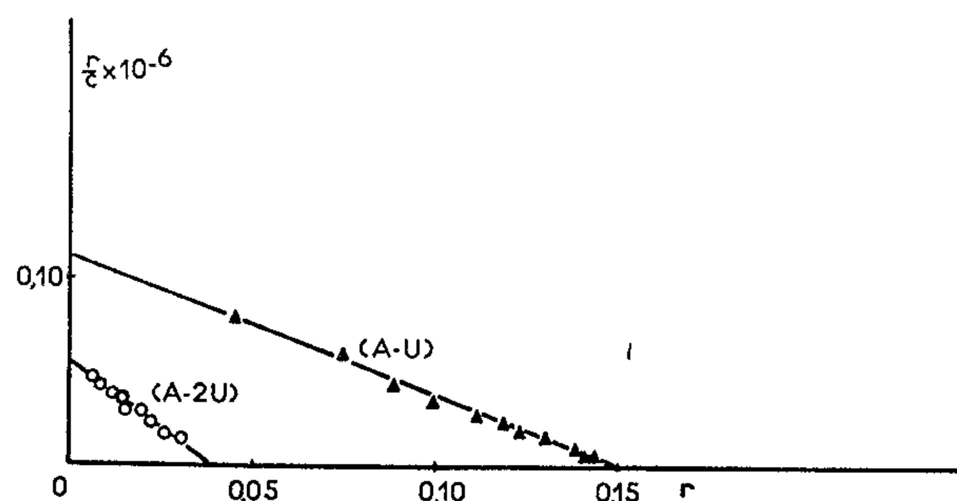


Fig. 3. — Étude de la fixation du BET sur le ploy (A-U) et poly (A-2U) représentée selon la méthode de Scatchard.

Les mesures sont faites en ClNa 0,2 M, tampon Tris HCl 0,2 M, pH 7,4 à 25°C.

Toutefois, l'organisation des homopolymères tel que le poly A en milieu acide n'a pas d'effet sur cette fixation.

Le nombre de sites disponibles pour le BET sur une structure à deux brins semble lié au degré d'organisation du polymère, puisqu'il passe de 1 pour 10 nucléotides pour le RNA, à 1 pour 7 nucléotides pour le poly (A-U) et le poly (I-C) et à 1 pour 5 nucléotides pour le DNA (1).

Cette différence de fixation du BET selon la structure permet ainsi facilement de distinguer des molécules à un, deux ou trois brins. C'est ainsi que les mesures de fluorescence suggèrent fortement (*fig.* 2) l'existence d'un complexe poly (A-I) qui n'est pas mis en évidence par les mesures de densité optique.

Ce travail a, été réalisé avec la collaboration technique de Mlle M. De Traversay et avec l'aide de la D.R.M.E.

(*) Séance du 14 juin 1965.

(1) J. B. Le Pecq, P. Yot et C. Paoletti, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1786.
(2) J. Massoulie, R. Blacke, L. Klotz et J. Fresco, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3104.
(3) G. Scatchard, *Am. N. Y. Acad. Sc.*, 51, 1949, p. 660.

(*Unité de Physicochimie et Unité de Biochimie et Enzymologie, Institut Gustave Roussy, Villejuif, Seine.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Extraction exhaustive et fractionnement des protéines de la farine de Blé. Composition en acides aminés des 17 fractions séparées.* Note (*) de MM. **Jacques Mossé** et **Jacques Baudet**, présentée par M. Roger Gautheret.

On a extrait exhaustivement les protéines d'une farine de Blé *Vilmorin* 23 par 11 extractions successives à raison, chaque fois, de 29 g de solvant par gramme de farine initiale : 5 avec de l'eau, puis 5 autres avec Na_2SO_3, 0,032 M, et 1 avec de l'éthylènediamine 0,5 M. Les surnageants limpides de centrifugation des 11 extraits contenaient 93,4 % de l'azote total de la farine [1].

Les 10 premières solutions ont été relarguées par $SO_4(NH_4)_2$ à quasi-saturation et les précipités dialysés à froid contre de l'eau bipermutée. La 11e (éthylènediamine) a été dialysée directement. Après dialyse, les cinq premiers extraits obtenus avec l'eau pure ont donné cinq solutions. Les suivants ont donné chacun une solution et un précipité qui ont été séparés par centrifugation. Par cryodessiccation de ces solutions et de ces précipités, on a obtenu 17 fractions désignées comme suit : $E_1, \ldots, E_5$ pour les cinq fractions extraites par l'eau; $S_1, \ldots, S_5$ et ED pour celles extraites au sulfite ou à l'éthylènediamine et solubles après dialyse; $S'_1, \ldots, S'_5$ et ED′ pour celles insolubles.

L'analyse des acides aminés (méthode de Moore et Stein avec un appareil Phœnix) a été effectuée sur la farine et sur les 17 fractions [1] qui ont été en outre soumises à l'électrophorèse sur gel d'amidon [2]. Au lieu de donner les compositions en acides aminés en grammes pour 16 g d'azote ou en nombre de résidus pour 1000 résidus totaux de chaque fraction [1], nous les avons exprimées ici en *différences relatives* $\Delta_{i,j}$ par rapport à l'ensemble des 17 fractions analysées, définies par la relation

$$\Delta_{i,j} = \frac{100\,(\nu_{i,j} - \mu_j)}{\mu_j},$$

où $\nu_{i,j}$ est le nombre de résidus de l'acide aminé j pour 1000 résidus totaux dans la fraction i et μ_j le nombre de résidus de l'acide aminé j pour 1000 résidus totaux dans l'ensemble des 17 fractions (moyenne pondérée).

Le tableau ci-après indique, en nombre de résidus pour 1000, la composition de la farine et celle (μ_j) de l'ensemble des 17 fractions.

On a classé les valeurs absolues de $\Delta_{i,j}$ supérieures à 10 % en trois groupes : celles supérieures respectivement à 50, 25 et 10 %, cette dernière valeur étant le minimum au-dessus duquel une différence relative peut être considérée comme significative. Pour chaque acide aminé, on a dénombré ces trois groupes de valeurs et porté leur fréquence sur le

	Farine.	Fractions.		Farine.	Fractions.
GLY	58	55	PRO	122	125
ALA	44	47	MET	16,3	14,7
VAL	49	49	CYS	21,5	28
ILEU	38,5	38,5	LYS	19,3	19,8
LEU	71	73	HIS	28	30
SER	74	61	ARG	18,1	18
THR	35,5	30,5	ASP	38,5	39
TYR	28	24	GLU	297	305
PHE	38,5	39			

diagramme de la figure 1. On a fait de même pour chaque fraction (*fig.* 2). Trois conclusions principales se dégagent de ces résultats.

1° *Variation de la composition en acides aminés des fractions.* — La figure 1 montre que cinq acides aminés (GLY, ALA, ASP, LYS et ARG) présentent fréquemment des différences relatives très importantes : la lysine varie de plus de 25 % dans 14 fractions et de plus de 50 % dans 8 fractions sur 17. Les soufrés (MET, CYS) et deux hydroxylés (THR, TYR) varient également de façon notoire dans quelques fractions. A l'opposé, trois acides aminés (LEU, PHE, SER) ont sensiblement la même teneur dans toutes les fractions.

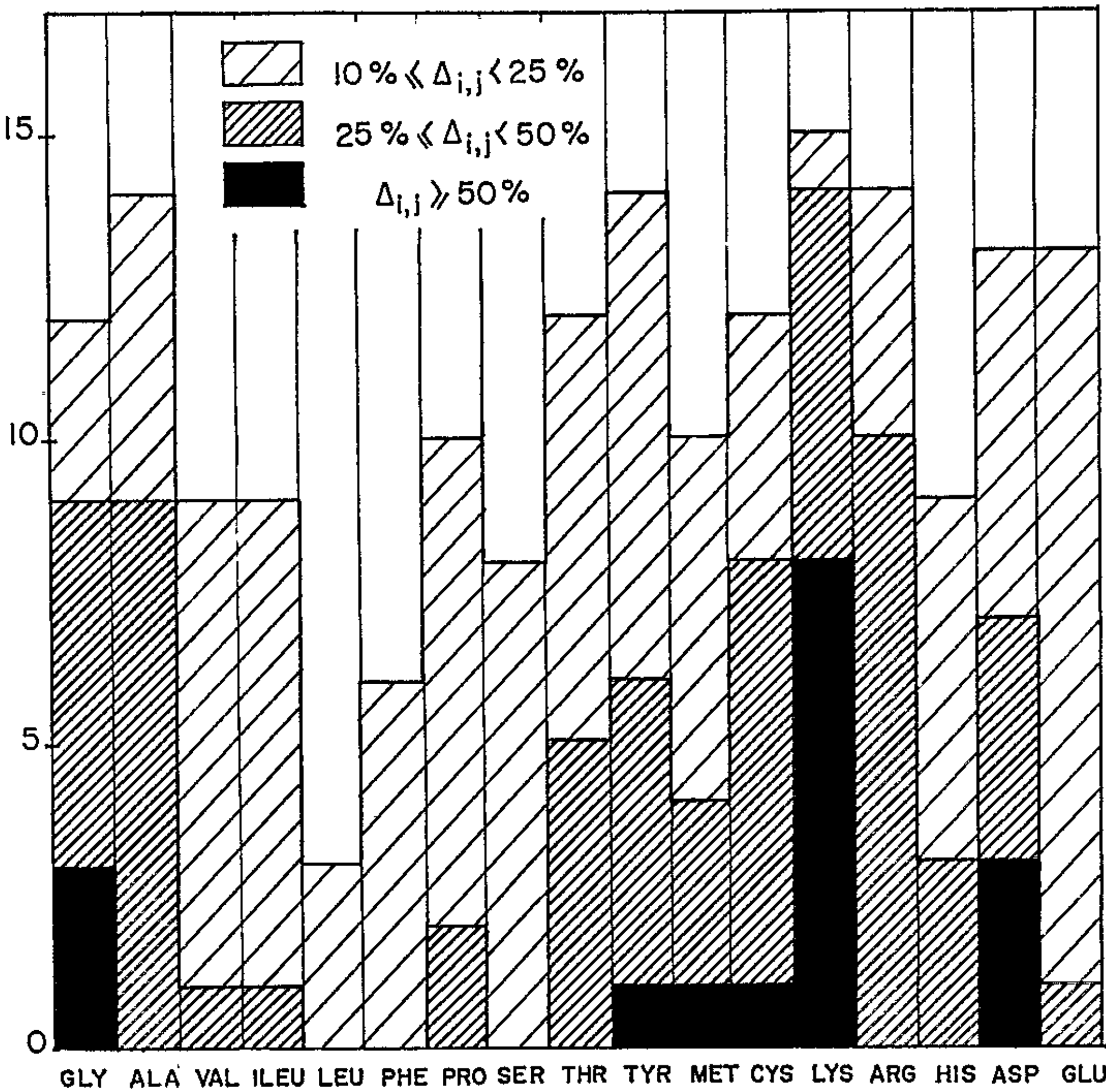


Fig. 1. — Pour chaque acide aminé (abscisses), on a porté en ordonnées le nombre de fractions (parmi les 17 fractions analysées) dont les différences relatives de composition en acide aminé sont respectivement supérieures à 50 %, comprises entre 25 et 50 % ou comprises entre 10 et 25 %.

2° *Différence de composition des fractions successivement extraites par un même solvant.* — Parmi les fractions extraites par l'eau, la première E_1 (albumines et globulines) a 55 % de plus de cystine-cystéine ($\nu = 43,5$ °/₀₀) que la moyenne. Les suivantes, E_2 à E_5, qui correspondent à 31,7 % des protéines analysées et à la majeure partie de la gliadine sont pauvres en basiques (LYS : $\nu \sim 8$ à 10 °/₀₀, soit — 40 à — 60 % de différence relative; ARG : $\nu \sim 22$ °/₀₀, soit — 23 à — 30 %) ainsi qu'en glycine (environ — 40 %)

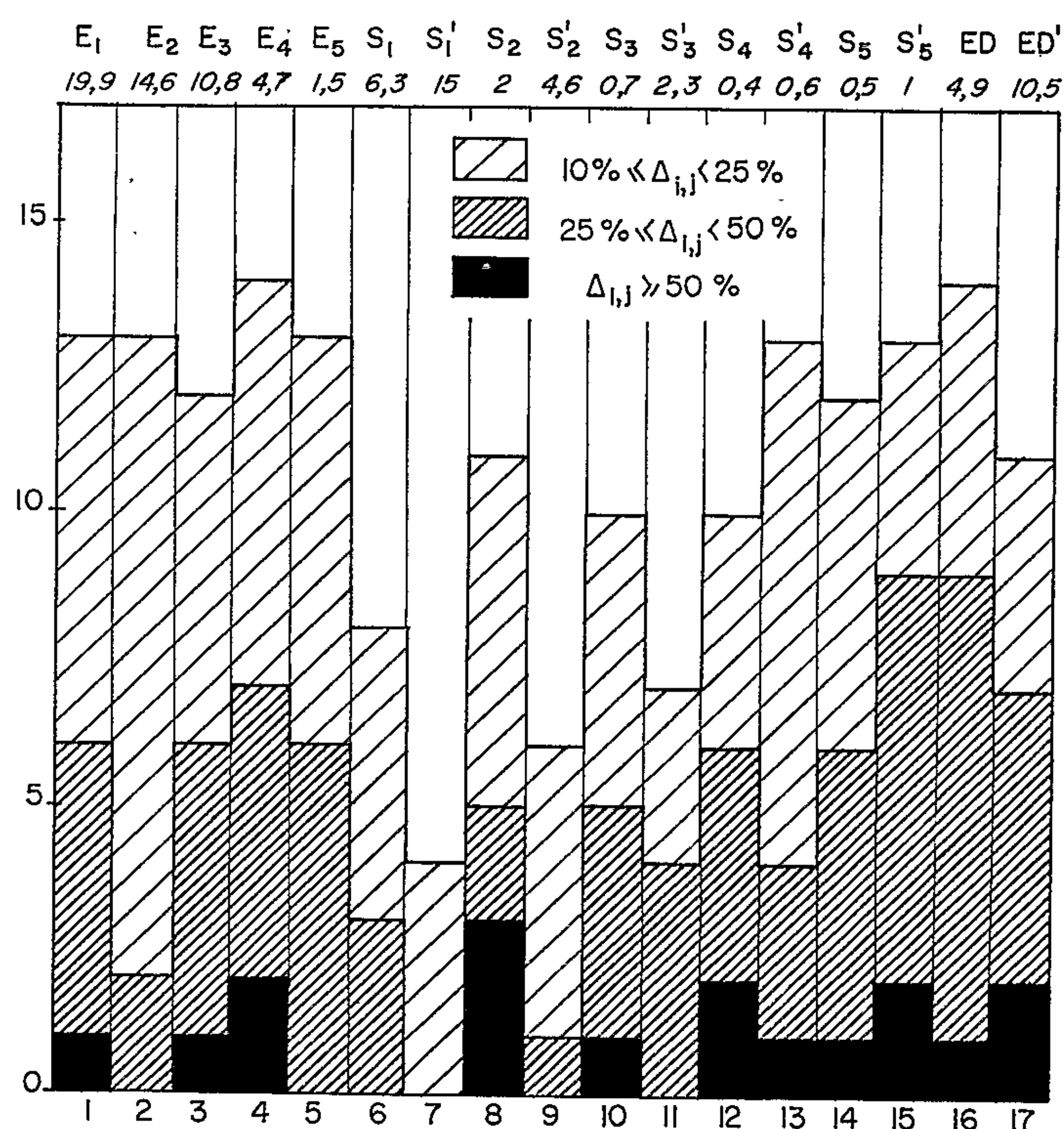


Fig. 2. — Pour chaque fraction analysée (leurs numéros *i* sont portés en abscisses), on a porté en ordonnées le nombre d'acides aminés (parmi les 17 acides aminés analysés) dont les différences relatives de composition sont respectivement supérieures à 50 %, comprises entre 25 et 50 %, ou comprises entre 10 et 25 %. Au haut du diagramme sont indiquées les désignations de chaque fraction ainsi que leur proportion en poids de résidus pour 100 g de résidus totaux de l'ensemble des 17 fractions analysées.

et en acide aspartique et asparagine (— 25 à — 30 %). Ces différences sont les plus accentuées pour les deux fractions E_3 et E_4, médianes par rapport au groupe E_2 à E_5, ce que reflète le fractionnement qui se produit lors de l'extraction des protéines de la farine par l'eau [(3), (4)].

De même, à partir de la deuxième extraction au sulfite, on constate une évolution régulière de la composition pour la séquence des fractions solubles après dialyse (S_2, S_3, S_4, S_5, ED) d'une part, et pour celle des fractions insolubles (S'_2 à S'_5 et ED′) d'autre part. Les fractions solubles ont une composition voisine de celle de la gliadine (LYS et ASP : environ — 50 %), tandis que les insolubles (glutélines) sont relativement

riches en basiques, en acides aspartique et en glycine; on a respectivement les différences relatives suivantes pour S'_4, S'_5 et ED' : LYS : + 100, + 129 et + 97 %; ASP : + 22, + 37 et + 48 %; GLY : + 45, + 59 et + 73 %.

3° *Composition des glutélines.* — Nous trouvons des glutélines relativement riches en basiques : dans ED', 39 ‰ de lysine, 38 ‰ d'arginine et 19 ‰ d'histidine, résultats en accord avec ceux de Pence et coll. (5). Or Waldschmidt-Leitz et coll. (6) ont isolé une fraction de glutélines dépourvue de lysine et pauvre en arginine (13 ‰), mais riche en histidine (38 ‰) cependant que Woychik et coll. (7) trouvent dans leurs fractions de glutélines au maximum 12 ‰ de lysine, 22 ‰ d'arginine et 21 ‰ d'histidine.

Ces différences sont d'abord imputables au matériel de départ : blé complet (6), gluten [(5), (7)] ou farine dans le cas présent. Elles proviennent aussi de variations dans les conditions agronomiques, climatiques ou physiologiques de culture : pour un gluten provenant de la même variété de Blé, Woychik et coll. (7) trouvent des teneurs en basiques très différentes de celles indiquées par Pence et coll. (5) quelques années auparavant. Enfin le patrimoine génétique est également susceptible d'intervenir : dans le cas du Maïs, Mertz et coll. (8) ont récemment montré que la teneur en basiques des glutélines peut être considérablement modifiée. Il pourrait en être de même pour le Blé : ceci montre l'intérêt, pour la sélection de l'étude de la composition des glutélines en relation avec les données génétiques.

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) J. Mossé et J. Baudet, *Ann. Physiol. vég.*, 6, 1964, p. 285.
(2) J. Landry, M. Sallantin, J. Baudet et J. Mossé, *Ann. Physiol. vég.*, 7, 1965 (sous presse).
(3) J. Baudet, J. Mossé et Th. Moureaux, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1007.
(4) T. Moureaux, *Ann. Physiol. vég.*, 6, 1964 (sous presse).
(5) J. W. Pence, D. K. Mecham, A. H. Elder, A. M. Lewis, J. C. Olcott et N. S. Snell, *Cereal Chem.*, 27, 1950, p. 335.
(6) E. Waldschmidt-Leitz, R. Mindemann et C. Sigrist, *Z. Physiol. Chem.*, 308, 1957, p. 257.
(7) J. H. Woychik, J. A. Boundy et R. J. Dimler, *J. Agric. Food Chem.*, 9, 1961, p. 307.
(8) E. T. Mertz, L. S. Bates et O. E. Nelson, *Science*, 145, 1964, p. 279.

(*I. N. R. A., Station de Physiologie végétale,*
C. N. R. A., Versailles, Seine-et-Oise.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Cinétique d'hydrolyse de la phosphorylcholine en milieu très acide.* Note (*) de Mlle **Andrée Portal** et M. **Joseph Attias**, transmise par M. Georges Champetier.

La vitesse de déphosphorylation de la phosphorylcholine par les acides chlorhydrique, perchlorique et sulfurique passe par un maximum puis décroît pour les fortes acidités. La réaction est sujette à un effet de sel négatif contrairement à ce qui est généralement observé. En milieu sulfurique on observe à partir de 13 N la formation d'ester sulfurique de la choline.

L'étude de l'hydrolyse non enzymatique de la phosphorylcholine (PC) $^{+}N(CH_3)_3CH_2CH_2OPO_3H_2$ montre un minimum de la vitesse vers pH 0,5, puis une augmentation en milieu plus acide jusqu'à (HCl) = 2 N (1). Entre pH 2,0 et 8,0 la constante de vitesse est proportionnelle à la concentration de la forme monoanionique $R—O—PO_3H^-$, et nous avons pensé qu'en dessous de pH 2,0 venait s'ajouter une réaction acidocatalysée faisant intervenir la forme neutre $ROPO_3H_2$ et probablement une forme acide conjuguée de l'ester.

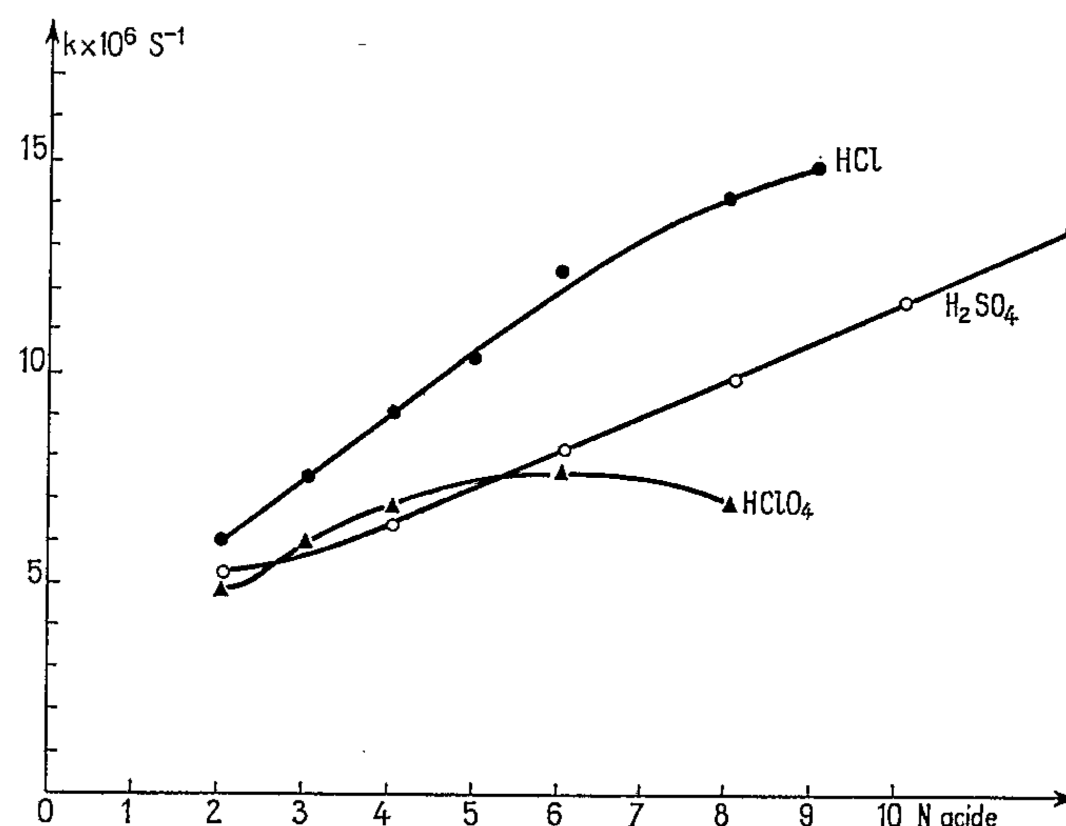


Fig. 1. — Action comparée de HCl, $HClO_4$ et H_2SO_4.

Nous avons étudié la cinétique de réaction de la PC dans divers acides minéraux en fonction de la concentration des acides. Les cinétiques, conduites à $100 \pm 0,1$°C, en ampoules scellées sur des solutions 0,1 M d'ester, ont été suivies par dosage de la choline libérée (5) : oxydation maganique alcaline et dosage acidimétrique de la triméthylamine (TMA) formée.

Nous nous sommes volontairement abstenus d'utiliser le terme d'hydrolyse pour les réactions se déroulant dans des milieux où l'activité de l'eau

est fortement modifiée; nous les désignerons par le terme de déphosphorylations, qui peut couvrir des mécanismes différents.

Réaction avec HCl, $HClO_4$ *et* H_2SO_4. — La figure 1 montre les variations de la constante de vitesse en fonction de la normalité des acides. La réaction est du premier ordre. La constante de vitesse augmente d'abord avec l'acidité puis, à partir d'une certaine concentration, variable selon l'acide, la courbe s'infléchit vers le bas, à partir de 9 N (HCl), 6 N ($HClO_4$) et 14 N (H_2SO_4).

On remarque que les vitesses en présence de HCl sont supérieures à celles observées en présence de $HClO_4$ et H_2SO_4, c'est là un effet classique en catalyse acide dû au grand pouvoir nucléophile des ions Cl^-.

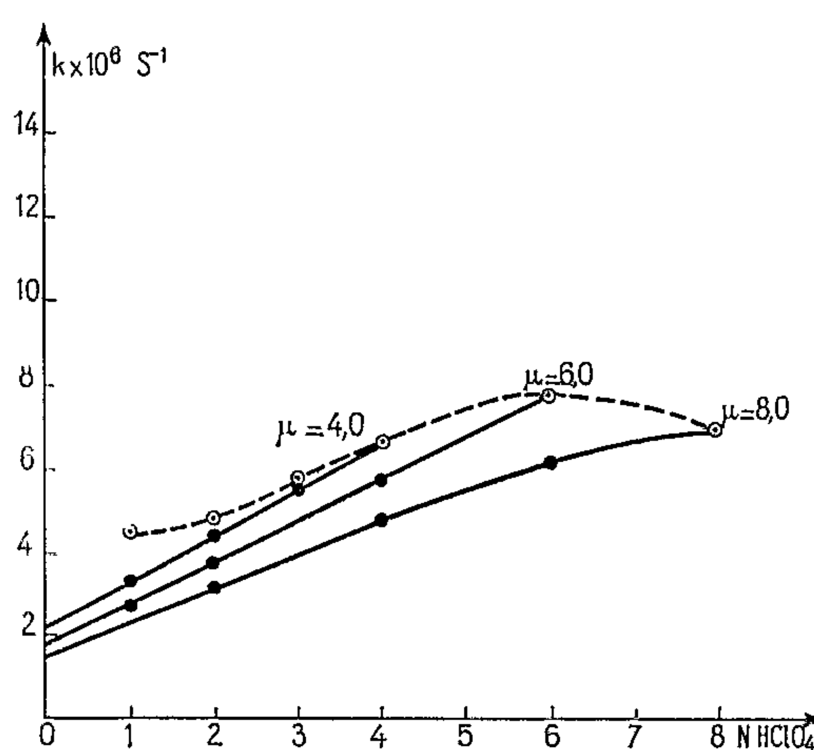


Fig. 2. — Action de $HClO_4$.
— — — Force ionique variable;
——— Force ionique constante.

Par contre, l'allure des courbes de la figure 1 semble constituer une anomalie si l'on considère que d'ordinaire les vitesses de réactions croissent régulièrement avec la concentration de l'acide [*cf.* méthylphosphate ([2])].

Réaction en milieu perchlorique à force ionique constante. — Dans les expériences que nous venons de décrire, il faut remarquer que la force ionique des solutions n'est pas constante aux différentes acidités étudiées; il était intéressant de ce fait, de rechercher si le phénomène observé n'était pas dû à des effets de force ionique. En nous limitant au cas de l'acide perchlorique, nous avons étudié la cinétique aux forces ioniques $\mu = 4{,}0$, 6,0 et 8,0 fixées par addition de la quantité complémentaire de $NaClO_4$.

A force ionique constante, la réaction est toujours du premier ordre et, de plus, les variations de la constante de vitesse en fonction de l'acidité sont linéaires, ce qui montre que les phénomènes caractérisés par les courbes de la figure 1 sont bien dus à un effet de force ionique. Une influence similaire de la force ionique a été montrée par Bunton et coll. ([2]) dans le cas

de l'hydrolyse du méthylphosphate pour lequel les courbes $k = f(\mathrm{N})$ sont également des droites, bien que, contrairement à la PC, à force ionique non constante, la vitesse croisse régulièrement avec l'acidité.

La constante de vitesse k peut s'écrire $k = a + b(C_{\mathrm{H}^+})$, relation dans laquelle a et b sont des constantes et (C_{H^+}) la concentration de l'acide. Ainsi que l'a montré Bunton ([2]), à la force ionique considérée a représente la constante de vitesse de la forme neutre et b celle de l'acide conjugué. La figure 2 montre que l'ordonnée à l'origine $[(HClO_4) = 0]$ ainsi que la pente des droites *diminuent* quand la force ionique augmente : la réaction de la forme neutre et celle de l'acide conjugué sont donc sujettes à des effets de sels négatifs. Ces résultats sont en opposition avec ceux observés

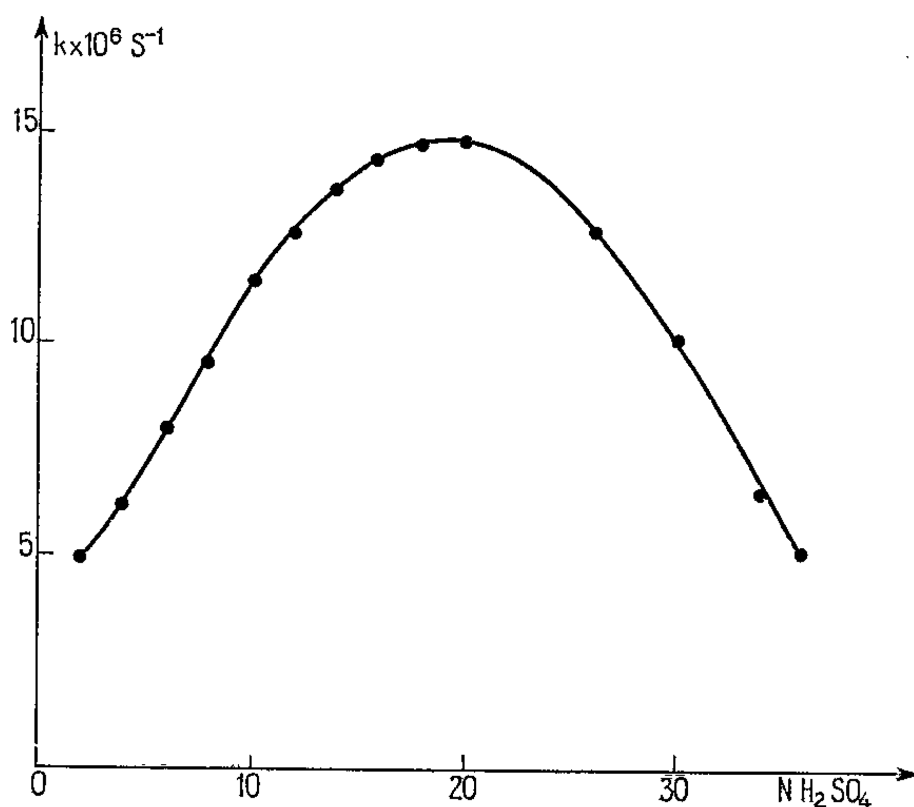


Fig. 3. — Action de H_2SO_4.

pour des esters phosphoriques comme les monométhyl- ([2]), diméthyl- ([4]), -1-α-D-glucose ([3]) phosphates pour lesquels les effets de sels sont positifs.

Diminution de la vitesse de réaction aux fortes acidités. — Nous n'avons rencontré dans la littérature qu'un cas d'ester phosphorique pour lequel la vitesse de réaction diminue en milieu fortement acide : le paranitrophénylphosphate (PNPP) [Vernon ([8]); Desjobert ([6])]. Cet ester possède, comme la PC, une charge positive induite au voisinage de la liaison ester, la PC par l'effet attracteur d'électrons de l'ammonium quaternaire et le PNPP par la position en para- du groupe NO_2.

Comme l'ont suggéré Samuel et Silver pour l'hydrolyse du sérine-phosphate ([7]), nous croyons que ces effets peuvent être à l'origine du phénomène observé en gênant considérablement l'approche des protons pour former l'acide conjugué de l'ester.

Hydrolyse en milieu sulfurique. — Avec H_2SO_4, la réaction a pu être suivie jusqu'à 36 N. La figure 3 montre que la vitesse de déphosphorylation passe par un maximum vers 20 N puis décroît, sans toutefois s'annuler,

jusqu'à 36 N. Il est à remarquer qu'à 36 N nous nous trouvons dans des conditions telles que la choline peut être estérifiée en sulfuryl-choline (SC) que nous ne distinguerions pas de la choline car elle libère comme elle la TMA par oxydation manganique alcaline. En séparant la choline libre par précipitation à l'état de periodure nous avons constaté qu'à partir de 13 N il se forme effectivement de la SC et que son taux augmente au détriment de la choline libre pour atteindre 100 % à 36 N.

La mise en évidence de la formation d'ester sulfurique nous semble constituer un fait nouveau susceptible de contribuer à éclairer la cinétique du phénomène global. En effet, les études cinétiques se font généralement par le dosage du phosphate libéré et, de ce fait, les déphosphorylations soit par hydrolyse, soit par échange acide sont confondues. La même confusion a lieu avec notre dosage à l'état de TMA commun à la choline et à la SC. L'étude distincte de ces deux substances permettrait de distinguer ce qui revient, dans la cinétique globale, à chacun des deux mécanismes qui semblent intervenir à partir de $(H_2SO_4) = 13$ N.

En conclusion, le comportement apparemment anormal de la PC à l'action des acides doit être recherché :

1° à la lumière du comportement du PNPP, dans la structure de ces substrats en milieux fortement acides;

2° dans la concurrence d'une réaction d'échange acide avec la réaction d'hydrolyse.

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) J. Attias, *Thèse doct. Sc.*, Montpellier, 1963.

(2) C. A. Bunton, D. R. Llewellyn, K. G. Oldham et C. A. Vernon, *J. chem. Soc.*, 1958, p. 3574.

(3) C. A. Bunton, D. R. Llewellyn, K. G. Oldham et C. A. Vernon, *J. chem. Soc.*, 1958, p. 3588.

(4) C. A. Bunton, M. M. Mhala, K. G. Oldham et C. A. Vernon, *J. chem. Soc.*, 1960, p. 3293.

(5) J. Cotte et E. Kahane, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 17, 1950, p. 639.

(6) A. Desjobert, *Bull. Soc. chim., Fr.*, 1963, p. 683.

(7) D. Samuel et B. L. Silver, *J. chem. Soc.*, 46, 1963, p. 289.

(8) C. A. Vernon, *Chem. Soc. London*, Special Publication n° 8, 1957, p. 17.

(*Service de Chimie biologique, Faculté des Sciences, Chemin des Brusses, Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Présence, dans les grains de Maïs, de complexes caroténolipoprotéiques.* Note (*) de M. **Jacques Baraud**, Mlle **Francette Benitez**, M. **Louis Genevois** et Mlle **Andrée Maurice**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Nous avons mis en évidence dans le grain de Maïs des caroténolipoprotéines, dont le pigment principal donne par hydrolyse alcaline de l'acide β-apo-8'-caroténoïque qui représente environ la moitié des caroténoïdes totaux du Maïs et dont l'importance est grande en raison de son activité provitaminique A.

La coloration des grains de Maïs jaune est due à des pigments caroténoïques qui ont fait l'objet de nombreux travaux en raison du pouvoir provitaminique A de certains d'entre eux; récemment, trois nouveaux pigments y ont été décrits : β-zéacarotène, β_1-zéacarotène [2] et zéinoxanthol [1].

L'épuisement au soxhlet de la farine fraîche de Maïs (I.N.R.A. 258) par l'hexane pendant 8 à 10 h entraîne ces composés mais le tourteau ainsi délipidé est encore vivement coloré en jaune. On obtient une décoloration totale par macération du tourteau délipidé, à la température ordinaire, dans du méthanol ou isopropanol à 70 %; on opère avec agitation magnétique en décantant tous les quarts d'heure; une dizaine d'opérations sont nécessaires, représentant environ 2 l de solvant pour 100 g de tourteau.

La phase alcoolique, vivement colorée, est filtrée et concentrée sous vide; on voit apparaître un précipité qui se rassemble peu à peu en une masse élastique entraînant la majeure partie des pigments. Cette masse, qui représente environ 4 à 5 % du poids sec du maïs, montre les propriétés de solubilité des prolamines, en l'espèce de la zéine; elle est purifiée par dissolution dans la soude diluée et reprécipitation en milieu acide.

Le produit obtenu renferme 11,4 à 11,8 mg d'azote pour 100 mg de matière sèche; en multipliant cette teneur en azote par le coefficient habituel 6,25, on trouve une teneur en protéine de 71,25 à 74 % par rapport au poids sec.

L'électrophorèse ne nous a pas permis de fractionner cette protéine, mais les essais de coloration nous ont révélé qu'il s'agit en fait d'une lipoprotéine. Nous avons alors procédé à des hydrolyses alcalines ménagées. Après 1 h d'hydrolyse en milieu NaHO 2 N à l'ébullition l'extraction par l'hexane permet de séparer des pigments caroténoïdes qui sont identifiés par chromatographie sur colonne d'alumine; il s'agit d'un mélange de phytofluène, β-carotène, β-zéacarotène, ζ-carotène, isolutéol et d'un pigment présentant en solution hexanique des maximums d'absorption à 440 et 467 mμ sur lequel nous allons revenir.

En effet, le milieu ainsi hydrolysé, s'il reste alcalin, n'est que très peu décoloré par l'extraction à l'hexane; si l'on poursuit l'hydrolyse pendant

plusieurs heures, on constate qu'à chaque essai d'extraction un peu de pigment est enlevé et présente toujours le même spectre d'absorption dans l'hexane : 440 et 467 mμ. Par contre, si l'on acidifie à pH 1 le liquide d'hydrolyse, l'extraction par l'hexane enlève d'un seul coup la totalité du pigment jaune. On se trouve donc devant un caroténoïde acide, faiblement soluble dans l'hexane sous forme de sel de sodium et très soluble sous forme acide. Le spectre d'absorption (λ_{max} 445 et 471 mμ dans le cyclohexane), les propriétés de solubilité sont celles de l'acide β-apo-8'-caroténoïque ([3]), produit intermédiaire dans la dégradation des carotènes en vitamine A, qui a été trouvé chez les végétaux par Thommen dans la Carotte et l'Épinard ([4]). L'aldéhyde correspondant a été trouvé par Thommen dans le jus et l'écorce d'Oranges ([5]), puis dans la feuille de Luzerne sèche [([6]), ([7])].

Cet acide s'extrait du grain de Maïs à un taux élevé, de l'ordre de 10 mg par kilogramme sec, et représente une très forte proportion des pigments; l'absorption pour $\lambda = 445$ mμ est due pour 43 % aux caroténoïdes libres, pour 4 % aux caroténoïdes non acides, liés aux lipoprotéines et pour 53 % à l'acide β-apo-8'-caroténoïque, également lié aux lipoprotéines. Or cet acide a une activité provitaminique A importante qui a été essayée sur le Rat ([8]) chez lequel elle est le quart de l'activité du β-carotène. On voit de quelle erreur est entaché un dosage de caroténoïdes non précédé d'une hydrolyse alcaline, suivie d'une extraction en milieu acide.

(*) Séance du 21 juin 1965.

([1]) E. N. Petzold, F. W. Quackenbush et M. Mc Quistan, *Arch. Biochem. Biophys.*, 82, 1959, p. 117.

([2]) E. N. Petzold et F. W. Quackenbush, *Arch. Biochem. Biophys.*, 86, 1960, p. 163.

([3]) La Maison Hoffmann Laroche à Bâle et MM. Brubacher et Vuilleumier ont bien voulu nous adresser un échantillon d'ester éthylique de cet acide obtenu de synthèse.

([4]) H. Thommen, *Chimia*, 15, 1961, p. 433.

([5]) H. Thommen, *Naturwissenschaften*, 49, 1962, p. 517.

([6]) H. Thommen, *Chimia*, 17, 1963, p. 243.

([7]) H. Thommen, *Z. Ernährungswissenschaft*, suppl. 3, 1963, p. 18.

([8]) G. Brubacher, U. Gloor et O. Wiss, *Chimia*, 14, 1960, p. 19.

(*Laboratoire de Chimie biologique*
de la Faculté des Sciences de Bordeaux.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Les produits intermédiaires dans l'autoxydation de la quercétine.* Note (*) de MM. **Quat-Hao Nguyen**, **Maurice Metche** et **Edmond Urion**, transmise par M. Raymond Cornubert.

L'autoxydation de la quercétine 3.5.7.3'.4'-pentahydroxyflavone, a été étudiée en milieu aqueux, faiblement alcalin (pH 8,4). La dégradation de la molécule de quercétine conduit à la formation de polymères dont deux ont été isolés et caractérisés. Leur structure, en voie de détermination, fait ressortir nettement la disparition de la structure flavonique initiale.

Dans le cadre d'une étude sur l'oxydation des tannins des bières, nous nous étions adressés à un composé apparenté relativement simple, la quercétine, et devant la difficulté de transposer les résultats aux tannins eux-mêmes, nous avions momentanément abandonné le sujet. L'étude récente de Nordström et coll. [1] sur l'autoxydation de la quercétine (3.5.7.3'.4'-pentahydroxyflavone) en milieux aqueux, nous a incités à reprendre notre travail sur l'autoxydation de ce flavonol, dont les résultats nous paraissent dépasser ceux de Nordström.

Les recherches antérieures de Link [2] et de Dechêne [3] ont montré que la quercétine est plus oxydable en milieu alcalin que ses hétérosides telle que la rutine. Dechêne, puis Jurd et Horowitz, ont insisté sur la facilité d'autoxydation en milieu aqueux que présentent les flavonols dont les groupes OH-3' et 4' sont libres.

En milieu alcalin et outre son autoxydation facile, la quercétine se dégrade, donnant des composés du type benzyl-2 coumaranone-3 [Zwingelstein [4] et Chopin [5]]. D'après Hathway [6], l'autoxydation des hydroxyflavanes telle que la catéchine, s'effectue par dégradation oxydative suivie d'une polymérisation.

Il y a tout lieu de penser que dans les 5.7.3'.4'-flavanes, le noyau catéchol s'oxyde plus rapidement que le noyau phloroglucinol [7]. On pouvait donc escompter une autoxydation de la quercétine par étapes, les premiers termes étant isolables. C'est ce que nous montrons.

La quercétine du commerce est purifiée par chromatographie selon la technique de Wender [8] et sa solution soumise à des essais d'absorption de l'oxygène moléculaire à 25°C et pour des pH compris entre 7 et 11,6. La vitesse d'oxydation croît nettement avec le pH. Pour un pH voisin de 8,4, la courbe d'absorption de l'oxygène en fonction du temps présente deux paliers respectivement après 15 et 40 h d'essais. A mesure que progresse l'autoxydation, la teinte de la liqueur passe du jaune au jaune vermillon, puis après 36 à 40 h, elle vire au brun.

L'analyse par chromatographie sur papier des produits successivement formés révèle la présence de trois polymères dont les caractéristiques sont rassemblées au tableau I.

Quand l'autoxydation est conduite à des pH supérieurs à 9, elle évolue beaucoup plus rapidement; la courbe d'absorption de l'oxygène en fonction

TABLEAU I.

R_f des produits purifiés.

Papier d'Arches n° 304, à 20°C, avec divers solvants.

Solvants fraîchement préparés.	Polymère I (rouge).	Polymère II (jaune).	Polymère III (fluorescent en ultraviolet).
Acétate d'Éthyle, HCl 2 N (1 : 8)..................	0,270	0,320	0,060
Isopropanol, HCl 2 N (1 : 1)......................	0,575	0,535	0,290
CH_3COOH, HCl, eau (30 : 3 : 10) (Forestal)	0,720	0,690	0,585
CH_3COOH à 10 % (traînée importante)...........	≠0,200	≠0,160	≠0,045
Butanol, CH_3COOH, eau (30 : 5 : 10) (Nordström)...	(Les trois produits sont dédoublés)		

du temps ne présente plus que le premier palier d'ailleurs raccourci, le second palier disparaissant dans une courbe rapidement ascendante et il y a formation d'acide protocatéchique et d'acide phloroglucinol-carboxylique au détriment des polymères.

Nous avons étudié les conditions optimales d'obtention des polymères I et II qui nous paraissent être les premiers termes et les plus simples de l'autoxydation du quercétol. L'étude suivante ne concerne d'ailleurs que ces deux polymères.

Leur formation a été contrôlée par chromatographie sur papier et sur couches minces de cellulose ainsi que par spectrographie d'absorption dans le visible (à 4 490 et 4 750 Å) dans l'alcool méthylique chlorhydrique. Les courbes donnant la variation de la densité optique de la solution aqueuse en fonction du temps pour des pH respectivement 8,42 et 9,4 sont rapportées aux constituants essentiels du milieu : quercétine en excès, polymères I et II. Elles nous permettent de prévoir les conditions expérimentales optimales d'obtention des polymères I et II, pH 8,3-8,4; concentration : 4 mmoles/l; durée de l'expérience : 40 h à 25°C.

L'extraction des polymères se fait par précipitation par une solution saturée aqueuse d'acétate basique de plomb, le précipité est recueilli, lavé à l'eau distillée, puis séché, mis en suspension dans l'acétate d'éthyle saturé d'acide chlorhydrique (saturation par agitation pendant 2 h). La solution rouge violet est concentrée par évaporation, puis chromatographiée sur colonnes de cellulose ou sur papier avec le solvant : acétate d'éthyle, HCl 2 N. On isole les polymères par élution à l'alcool méthylique chlorhydrique, les solutions sont évaporées à sec et les produits conservés dans un exsiccateur à vide en présence de KOH et P_2O_5.

Les polymères I et II sont ainsi obtenus purs, amorphes et se décomposent sans fondre, aux environs de 300°C.

Les spectres d'absorption dans le visible ultraviolet présentent plusieurs bandes caractéristiques intenses.

I, dans l'éthanol 0,01 % HCl : 4 300 et 4 850 Å;

II, dans l'eau 0,01 % HCl : 4 200 et 4 800 Å.

Leur dégradation par chauffage en milieu acétate de sodium et soude à 260°C conduit à la formation respective de :

I : acide malonique et catéchol, avec traces de phloroglucinol, d'acide succinique et d'acide protocatéchique;

II : acide succinique avec traces d'acide caproïque.

Dans les mêmes conditions, la dégradation alcaline du quercétol conduit à l'acide protocatéchique et au phloroglucinol avec des traces d'acide malonique. L'acide protocatéchique résistant au traitement appliqué, il y a lieu de penser que le catéchol qui figure dans les produits de dégradation alcaline du polymère I provient d'un élément conservé de la structure de ce composé.

Les deux polymères ont été soumis à la méthoxylation au diazométhane et au sulfate de méthyle :

le polymère I méthylé est un solide au point de fusion net 175°;

le polymère II méthylé est un solide qui se décompose vers 130°C.

L'acétylation conduit à deux dérivés solides qui régénèrent les polymères de départ par traitement à la soude. Seul le dérivé du polymère II a un point de fusion défini à 95°C.

En outre, une solution aqueuse du polymère I, abandonnée à la température ambiante, se transforme peu à peu en donnant le polymère II qui, de ce fait, semble plus dégradé.

L'analyse élémentaire du polymère II et de son dérivé acétylé donne :

polymère II : C % 41,4; H % 6,4;

dérivé acétylé : C % 50,28; H % 5,9.

L'analyse élémentaire du polymère I qui se révèle très hygroscopique n'a pas donné jusqu'ici des résultats reproductibles.

Nous avons comparé les spectres infrarouges de la quercétine et des polymères I et II. La structure flavonique initiale a complètement disparu, surtout dans le polymère II. Le polymère I présente en particulier une bande à 1620 cm^{-1} qui révèle nettement la présence de cycles quinoniques dans la molécule. En outre, une faible intensité d'absorption à 1685 cm^{-1} caractérise deux groupements carbonyles voisins.

Le spectre du polymère II est caractérisé par une bande intense à 2 927 cm^{-1}, ce qui confirme un accroissement du nombre des groupements $—CH_2—$ aliphatiques dans la molécule, en accord avec un état de dégradation plus poussé.

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) C. G. Nordström, R. Hakalax et L. J. Karumaa, *Suomen Kemistilehti*, B, 26, nos 5-6, 1963, p. 102-105.

(2) K. P. Link, *The anthocyanines and the Flavones* dans *Organic Chemistry* de H. Gliman, John Viley and Sons, Inc., NewYork, 1944, p. 1133.

(3) E. B. Dechêne, *J., Amer. Pharm., Association*, 40, 1951, p. 495.

(4) Zwingelstein et Jouanneteau, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 981.

(5) Chopin, Katamna et Jouanneteau, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5231.

(6) D. E. Hathway et J. W. T. Seakins, *J. Chem. Soc.*, 1957 *a*, p. 1562.

(7) Roberts et Wood, *Biochem., J.*, 47, 1950, p. 175-186.

(8) S. H. Wender et H. I. Clark, *Anal., Chem.*, 24, 1952, p. 1616.

(*École Supérieure de Brasserie, de Malterie et de Biochimie appliquée, 1, rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

MICROBIOLOGIE. — *Isolement d'un nucléotide identifiable à la « toxine thermostable » de* Bacillus thuringiensis *var.* Berliner. Note (*) de Mlle **Huguette de Barjac** et M. **Raymond Dedonder**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

A partir du surnageant d'une culture de *B. thuringiensis* var. *Berliner*, un nucléotide a été isolé qui libère par hydrolyse acide de l'adénine, du ribose, du phosphate et qui présente vis-à-vis des insectes les mêmes propriétés toxiques que la « toxine thermostable ».

Depuis sa découverte par E. Mc Connell et A. G. Richards (1), la toxine thermostable existant dans le filtrat de culture autoclavé de *B. thuringiensis* var. *Berliner* a fait l'objet de nombreuses études [*cf.* (2)]. Cependant seuls G. E. Cantwell, A. M. Heimpel et M. J. Tompson (2) ont essayé une purification partielle et en concluent que cette toxine pourrait être liée à l'acide dipicolinique. Nous décrivons ici la caractérisation sommaire d'une toxine thermostable isolée du filtrat de culture de *B. thuringiensis* var. *Berliner* et nettement différente de l'acide dipicolinique. Les solvants employés dans son étude par chromatographie sur papier sont exposés au tableau I.

TABLEAU I.

Déplacements obtenus par chromatographie monodimensionnelle descendante, sur papier Whatman n° 1 avec divers solvants, de l'éluat nucléotidique, de dérivés de l'adénine et de l'acide dipicolinique.

	I (*).		II.		III.		IV.		V.	
	R_f.	R_{Ad} (**).	R_f.	R_{Ad}.	R_f.	R_{Ad}.	R_f.	R_{Ad}.	R_f.	R_{Ad}.
Éluat nucléotidique....	0,37	2,51	0,07	0,13	0,02	0,04	0,11	0,18	0,38	2,54
Adénosine...	0,14	1	0,57	1	0,57	1	0,63	1	0,14	1
AMP........	0,29	2	0,35	0,62	0,13	0,23	0,23	0,35	0,26	1,76
ADP........	0,36	2,44	0,18	0,32	0,06	0,10	0,18	0,28	0,35	2,37
ATP........	0,42	2,87	0,09	0,16	0,03	0,05	0,13	0,21	0,44	2,82
Acide dipicolinique....	0,40	2,75	0,57	1	0,45	0,78	0,43	0,68	0,41	2,76

(*) I : *n*-propanol-sulfate d'ammonium-phosphate de sodium 0,1 M, pH 6,8 (2-60-100).
II : éthanol 95°-acétate d'ammonium M pH 3,8 (75-30).
III : éthanol 95°-acétate d'ammonium M pH 7,5 (75-30).
IV : *n*-propanol-ammoniaque concentrée-eau (60-30-10).
V : sulfate d'ammonium en solution saturée-eau-isopropanol (79-19-2).
(**) R_{Ad} : Rapport du déplacement de la substance considérée sur le déplacement de l'adénosine.

Cette toxine a été décelée par chromatographies comparatives sur papier, avec le solvant I, de surnageants autoclavés de cultures en milieu synthétique (3) de *B. thuringiensis* var. *Berliner*, les uns toxiques, les autres atoxiques. Elle apparaît sur les chromatogrammes correspondant aux filtrats

toxiques sous forme d'une tache supplémentaire absorbant l'ultraviolet et ne réagissant pas à la ninhydrine. Éluée, la substance obtenue reproduit sur les insectes l'action du surnageant autoclavé. Son spectre en ultraviolet est caractéristique d'un nucléotide.

La toxine purifiée peut être préparée ainsi : une culture de 70 h de *B. thuringiensis* var. *Berliner* en milieu synthétique précité, glucosé à 1 % est centrifugée, filtrée sur bougie, concentrée 6 fois par évaporation sous vide à 60° et autoclavée 15 mn à 120°. Ce concentré est adsorbé sur charbon Norit préalablement lavé à l'acide. On lave une fois avec une solution 0,01 M

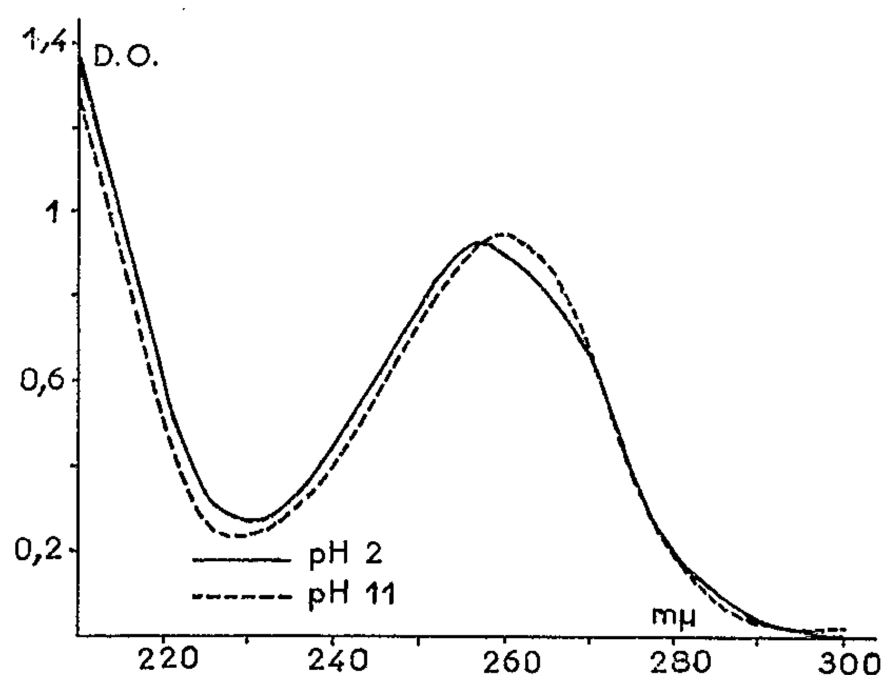


Fig. 1. — Spectre ultraviolet de l'éluat nucléotidique.

TABLEAU II.

Caractéristiques spectrales du nucléotide élué et de dérivés de l'adénine.

	λ_{max}		λ_{min}		Rapport des densités à pH 2.		
	pH 2.	pH 11.	pH 2.	pH 11.	$\frac{250\ m\mu}{260\ m\mu}$	$\frac{280\ m\mu}{260\ m\mu}$	$\frac{290\ m\mu}{260\ m\mu}$
Adénosine et AMP.....	257	259	230	227	0,85	0,22	0,03
Nucléotide élué.......	257	259-260	230	228-229	0,85	0,23	0,05

d'acide éthylènediamine tétracétique, 2 fois à l'eau distillée et l'on extrait les nucléotides par de l'éthanol à 50 %. L'extrait éthanolique est reconcentré sous vide à 50° et chromatographié avec le solvant II sur papier Whatman n° 1 lavé. La bande correspondant au produit ayant un $R_{adénosine}$ de 0,13 est éluée à l'eau distillée.

Cet éluat soumis à l'analyse donne les résultats suivants : par chromatographie monodimensionnelle, on n'obtient qu'une seule tache absorbant l'ultraviolet (tableau I). En chromatographie bidimensionnelle dans les solvants IV et V, on obtient une seule tache dont le déplacement se situe entre celui de l'ADP et celui de l'ATP. En *n*-butanol saturé d'eau, il n'y a pas de déplacement, ce qui est le cas de tout nucléotide, à la différence

des nucléosides ou des bases puriques et pyrimidiques. Par électrophorèse 3 h à 1000 V en tampon formiate d'ammonium 0,05 M à pH 3,5, le composé se déplace vers l'anode à une distance intermédiaire entre celles de l'AMP et de l'ADP. Les taches obtenues par chromatographie de l'éluat ne réagissent ni à la ninhydrine, ni au phtalate d'aniline-urée. Elles répondent négativement à la recherche des désoxypentoses ([4]) et positivement à celle des phosphates.

Le spectre en ultraviolet est caractéristique des dérivés de l'adénine (*fig.* 1 et tableau II). La réaction spécifique de l'adénine libre ou combinée de E. Gerlach et H. J. Doring ([5]) est négative sur le produit non hydrolysé. Mais par hydrolyse forte avec $HClO_4$ à 65 % ou HCl 2 N suivis de chromatographie en *n*-butanol saturé d'eau ou en isopropanol-HCl concentré-

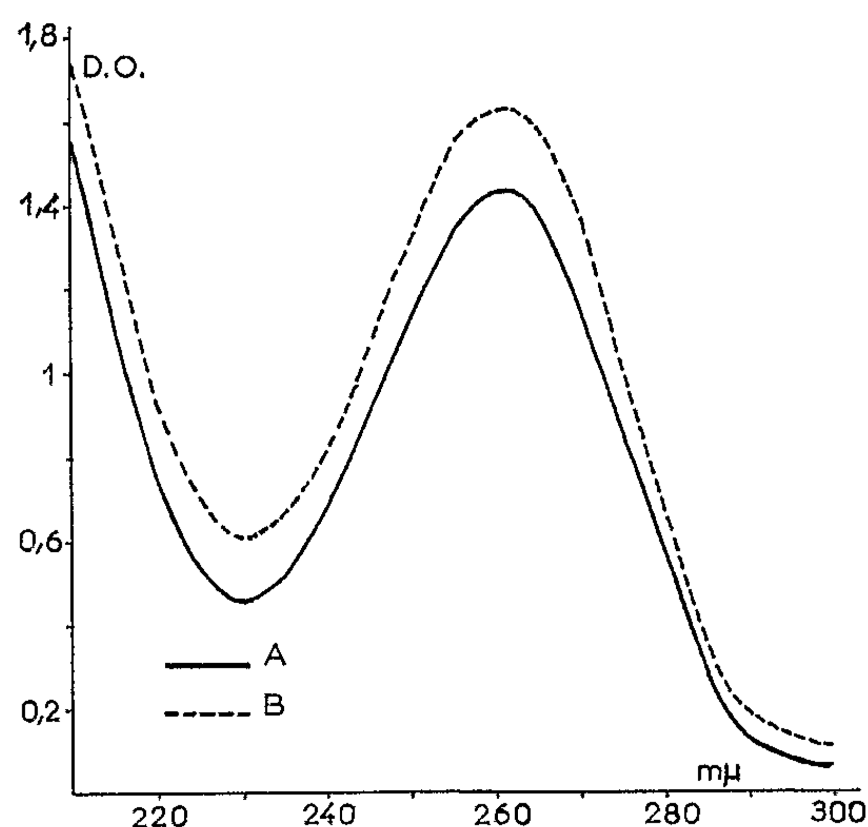


Fig. 2. — Spectres ultraviolets comparés, à pH 2, de l'adénine (A) et de la substance de même R_f (B) obtenue par hydrolyse forte du nucléotide.

eau (75-16,7-8,3) on obtient une tache positive à cette réaction. Le R_f de cette tache dans les deux solvants est identique à celui de l'adénine, ce qui est confirmé par cochromatographie. Cette tache, éluée des chromatogrammes, donne un spectre ultraviolet identique à celui de l'adénine (*fig.* 2).

Par hydrolyse douce (H_2SO_4 0,1 N, 20 mn à 100° et neutralisation par $BaCO_3$) puis chromatographie en *n*-butanol-acide acétique-eau (4-1-1) ou *n*-propanol-acétate d'éthyle-eau (7-1-2), on obtient une tache de R_f identique à celui du ribose. Elle se colore en pourpre violacé par la diphénylamine (caractéristique des aldopentoses) et en beige rosé par le phtalate d'aniline. Par électrophorèse de l'hydrolysat précité 3 h à 1000 V en borax 1 % à pH 9,2, on révèle au phtalate une tache qui migre comme le ribose. Après chromatographie de l'hydrolysat avec *n*-propanol-acétate d'éthyle-eau et élution de la bande correspondant au corps de déplacement identique à celui du ribose, on a vérifié que la substance ainsi éluée

se comportait bien comme le ribose. Rechromatographiée avec *n*-butanol-acide acétique-eau ou *n*-butanol-éthanol-eau (50-10-40), elle a le même R_f que ce sucre, cochromatographie avec lui et donne les mêmes colorations au phtalate d'aniline et à l'acide barbiturique [6].

Sur une partie aliquote de l'éluat nucléotidique, nous avons obtenu les résultats suivants dans le dosage des constituants. Adénine (d'après le spectre ultraviolet) : 0,30 μmole; phosphore total : 0,36 μmole; pentoses dosés par la réaction à l'orcinol : 0,38 μmole; pouvoir réducteur après hydrolyse (HCl 0,1 N, 60 mn 100°) : 0,38 μmole.

TABLEAU III.

Toxicité de deux éluats nucléotidiques, de concentration 0,10 μmole *d'adénine par millilitre, pour* Mamestra brassicæ (55 *chenilles par dose éprouvée*).

Titrages effectués par M. A. Burgerjon. [Méthode par ingestion libre (7).]

Dose d'éluat nucléotidique ingérée par gramme de chenille (ml)...	0,168	0,084	0,042
Mortalité après 10 jours (formule Abbot) (%)................	91 et 92	62 et 57	19 et 44
DL_{50} par gramme de chenille.....	0,007 μ mole d'adénine ou 2,42 γ d'équivalents-AMP		

La toxicité biologique de cet éluat est spécifiée dans le tableau III. Les symptômes sont les mêmes que ceux déclenchés par le surnageant autoclavé.

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) E. Mc Connell et A. G. Richards, *Canad. J. Microbiol.*, 5, 1959, p. 16.
(2) G. E. Cantwell, A. M. Heimpel et M. J. Thompson, *J. Insect. Path.*, 6, 1964, p. 466.
(3) R. M. Pollock et M. Kramer, *Bioch. J.*, 70, 1958, p. 665.
(4) J. G. Buchanan, *Nature*, 168, 1951, p. 1091.
(5) E. Gerlach et H. J. Doring, *Naturwiss.*, 42, 1955, p. 344.
(6) B. Drozdz, *Nature*, 184, 1959, p. 1395.
(7) A. Burgerjon et H. de Barjac, *Entomophaga*, hors série n° 2, 1964, p. 219.

(*Service des Vaccins et Services de Polyosides, Institut Pasteur, 28, rue du Docteur Roux, Paris, 15e.*)

BIOLOGIE CELLULAIRE. — *Évolution morphologique de l'acide désoxyribonucléique dans les mitochondries de cellules infectées par un virus (sous-lignée* BHK 21/13 *et souches cancéreuses* H 54). Note (*) de M. J. André Thomas, présentée par M. Pierre Lépine.

DNA a d'abord été identifié par voie cytochimique au niveau de mitochondries animales modifiées par des conditions expérimentales particulières [(2), *voir aussi* (12)]. Puis, DNA a été directement détecté à l'intérieur de mitochondries par microscopie électronique, conjointement avec le test à la DNase; cette mise en évidence paraît souvent délicate ou résulte de l'application de techniques adaptées [(6), (7), (8), (14)]. Dans certaines cellules, cependant, DNA mitochondrial semble être très résistant; il pourrait, exceptionnellement, être disposé en hélices régulières et orientées [(5) sous réserve du résultat du test DNase]. Après extraction biochimique (d'un matériel végétal), DNA mitochondrial fournit de longs filaments, parfois de quelques microns (4).

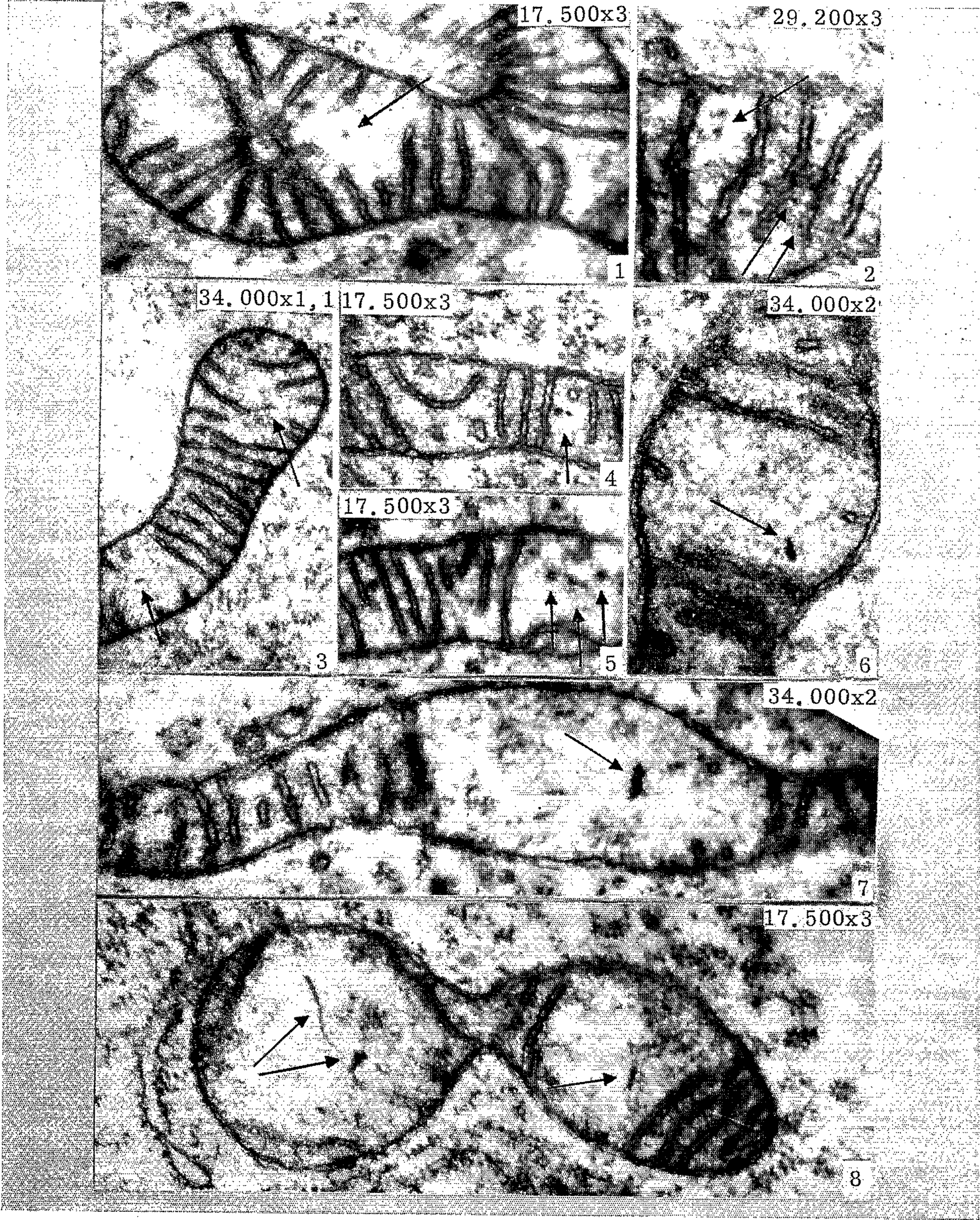
Dans notre sous-lignée BHK 21/13 de cellules rénales du Hamster, un virus latent a acquis, à la suite de nos interventions expérimentales, un potentiel durable et élevé de multiplication. Les virions croissent à la surface des mitochondries dont ils provoquent la dégénérescence. Les cellules injectées au Hamster par voie intrapéritonéale produisent d'emblée des cancers à évolution rapide; à partir de ceux-ci, trois souches cancéreuses ont été isolées, *in vitro*, désignée H 54, elles-mêmes virosées (11).

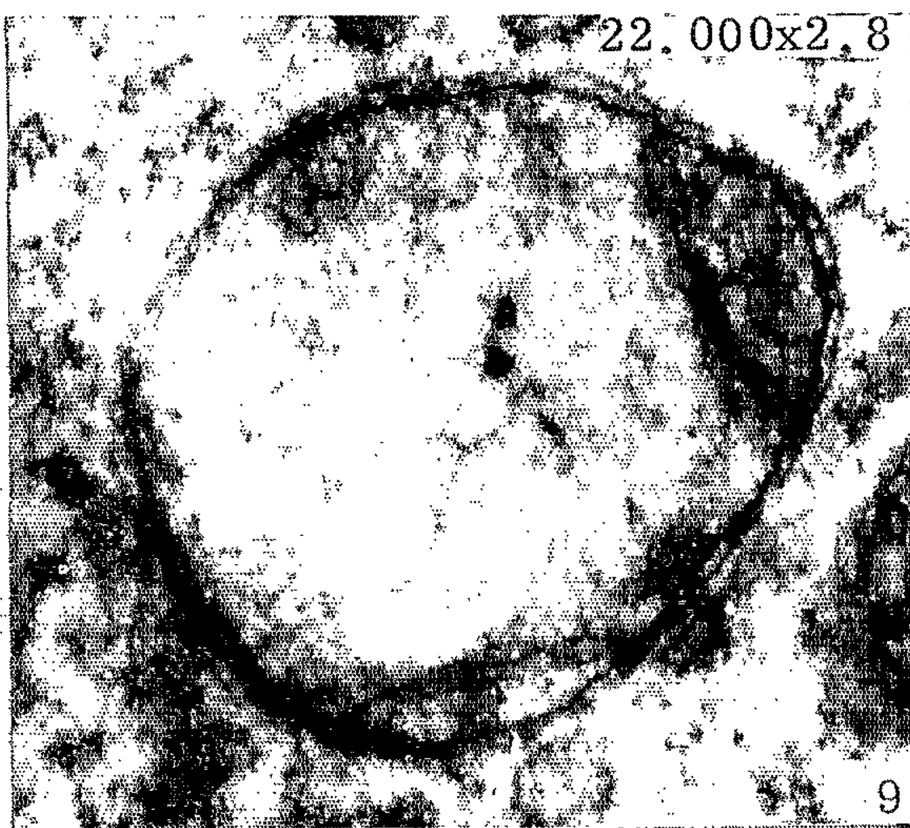
Dans cette Note, nous analysons l'évolution de DNA dans les mitochondries apparemment normales ou relativement peu dégénérées, pendant la phase de multiplication des cultures, au 2e jour.

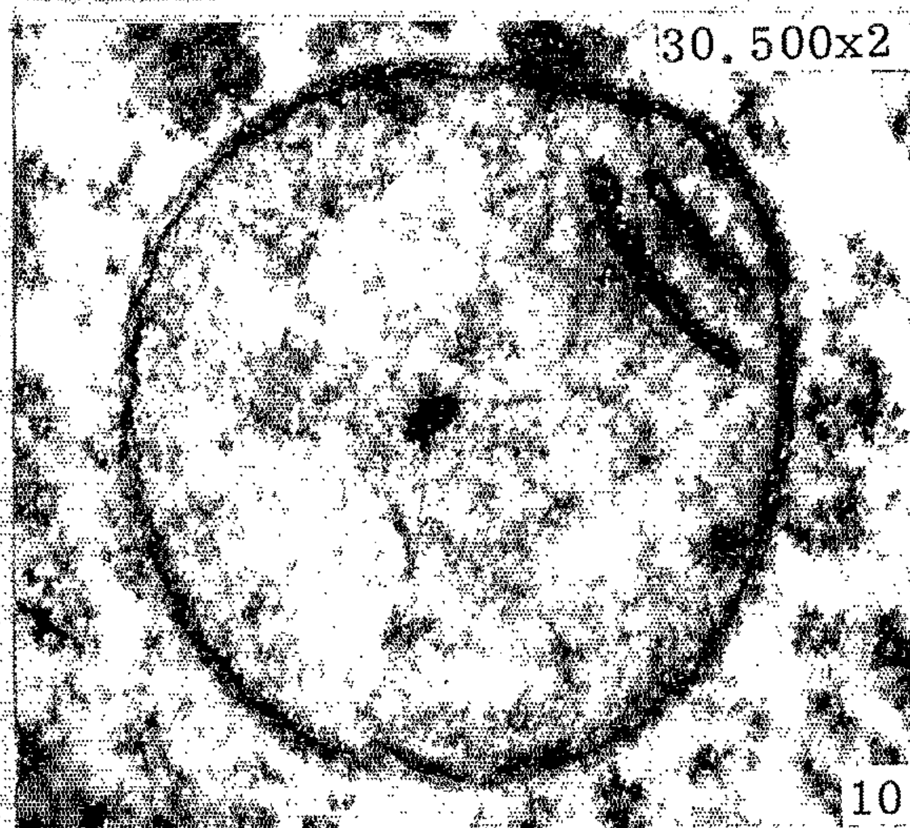
Techniques. — Fixation des cellules *in situ*, dans le flacon à culture : le milieu (Eagle, avec 10 % de sérum de Veau) est remplacé par un mélange à parties égales d'acide osmique à 4 % dans l'eau distillée et de liquide de Eagle, pendant 30 mn, à 2°C; lavage au liquide de Eagle à 2°C, renouvelé trois fois, pendant 15 mn; la couche cellulaire est prélevée au cours du premier lavage par raclage doux, en grands lambeaux et centrifugée; beaucoup de cellules peuvent ainsi être coupées à plat et montrer des sections longitudinales de chondriocontes. Déshydratation par les alcools et l'oxyde de propylène, inclusion dans l'épon, montage des coupes ultra-

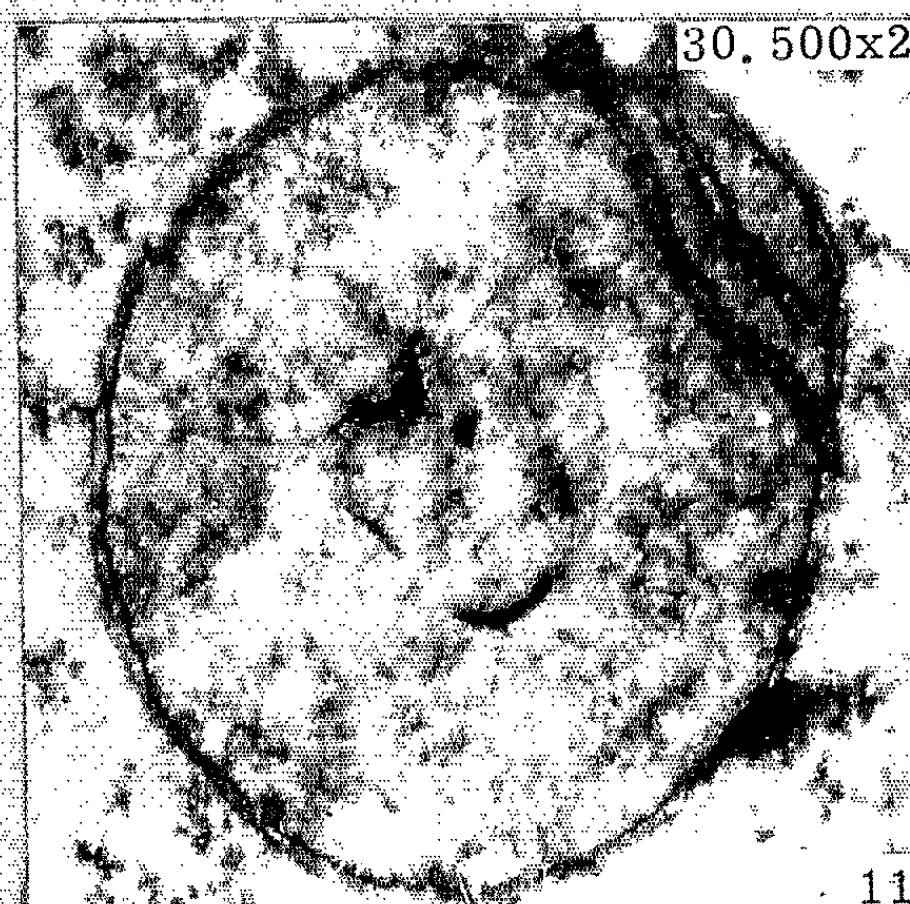
EXPLICATION DES PLANCHES.

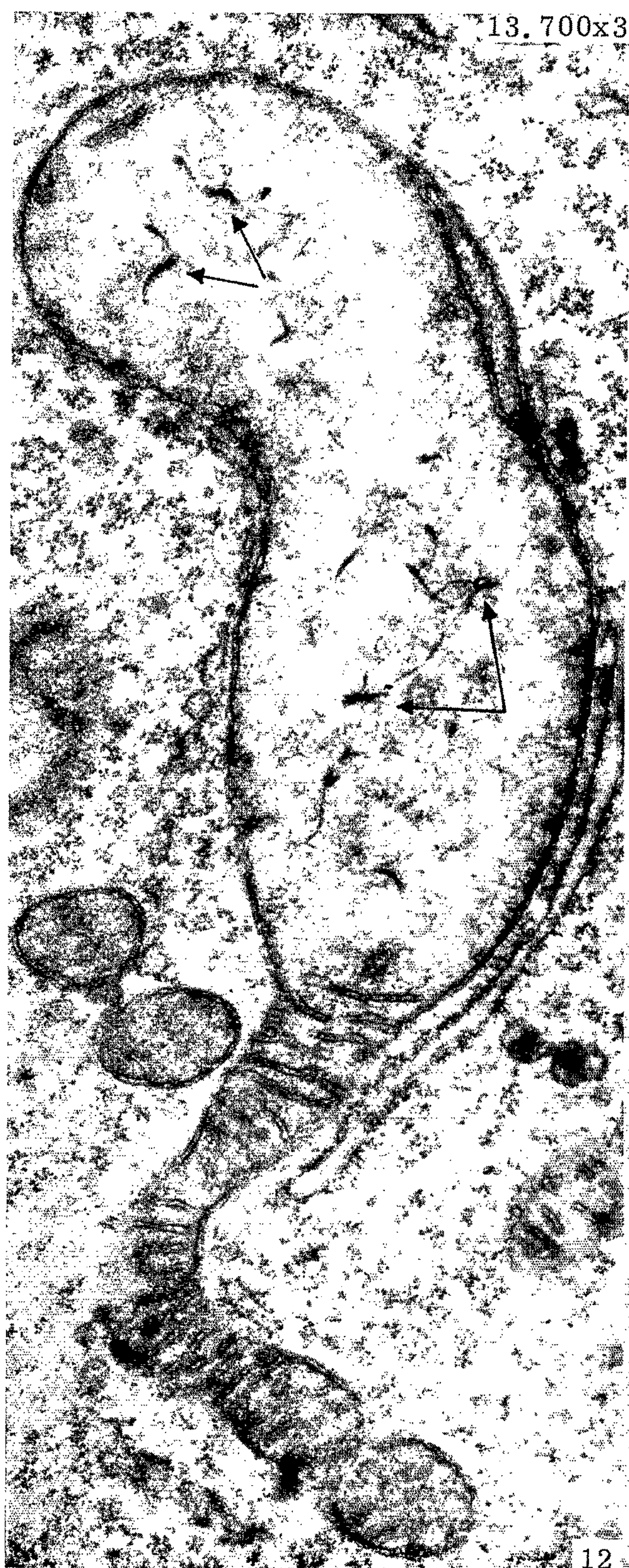
BHK 21/13 : *fig.* 23 à 26, 32 et 36. H 54 B (62e et 64e p.) : toutes les autres figures. Action de la DNase : *fig.* 14 à 17. Témoin de DNase : *fig.* 18 et 19. Traitement par l'acide perchlorique (5 %, 37°C, 1 h) : *fig.* 20 à 22. Flèches : structures à DNA. Flèches *fig.* 14 et 15 : digestion par DNase.

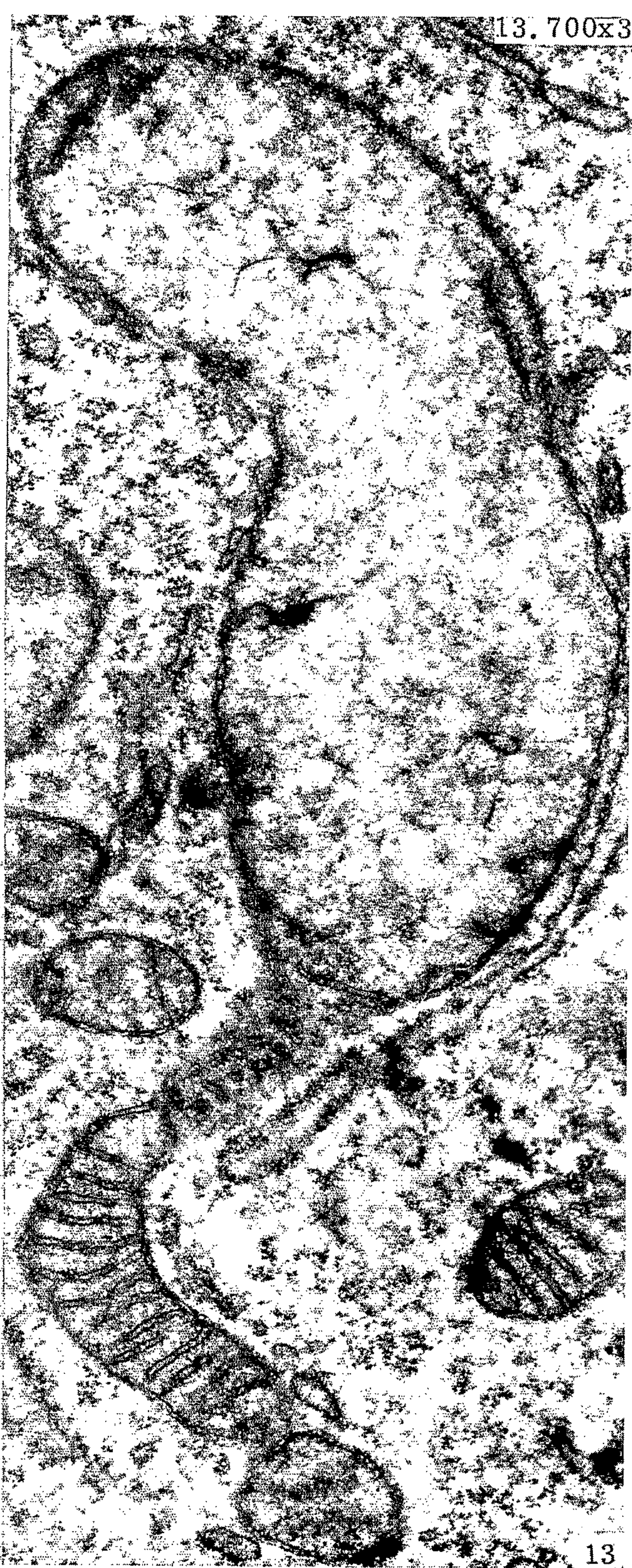

17.500x3
1
29.200x3
2
34.000x1,1
3
17.500x3
4
17.500x3
5
34.000x2
6
34.000x2
7
17.500x3
8

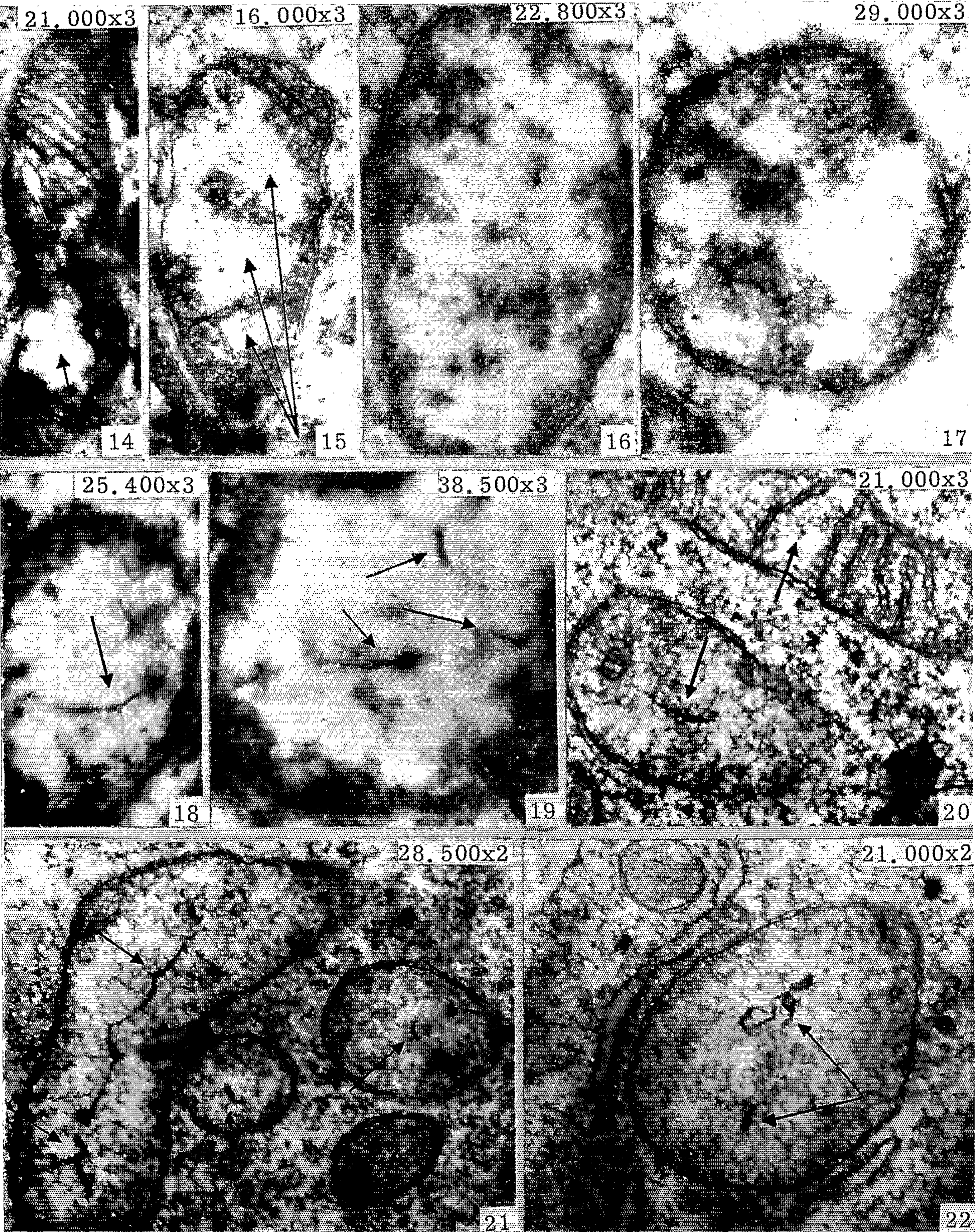

22.000x2.8
9

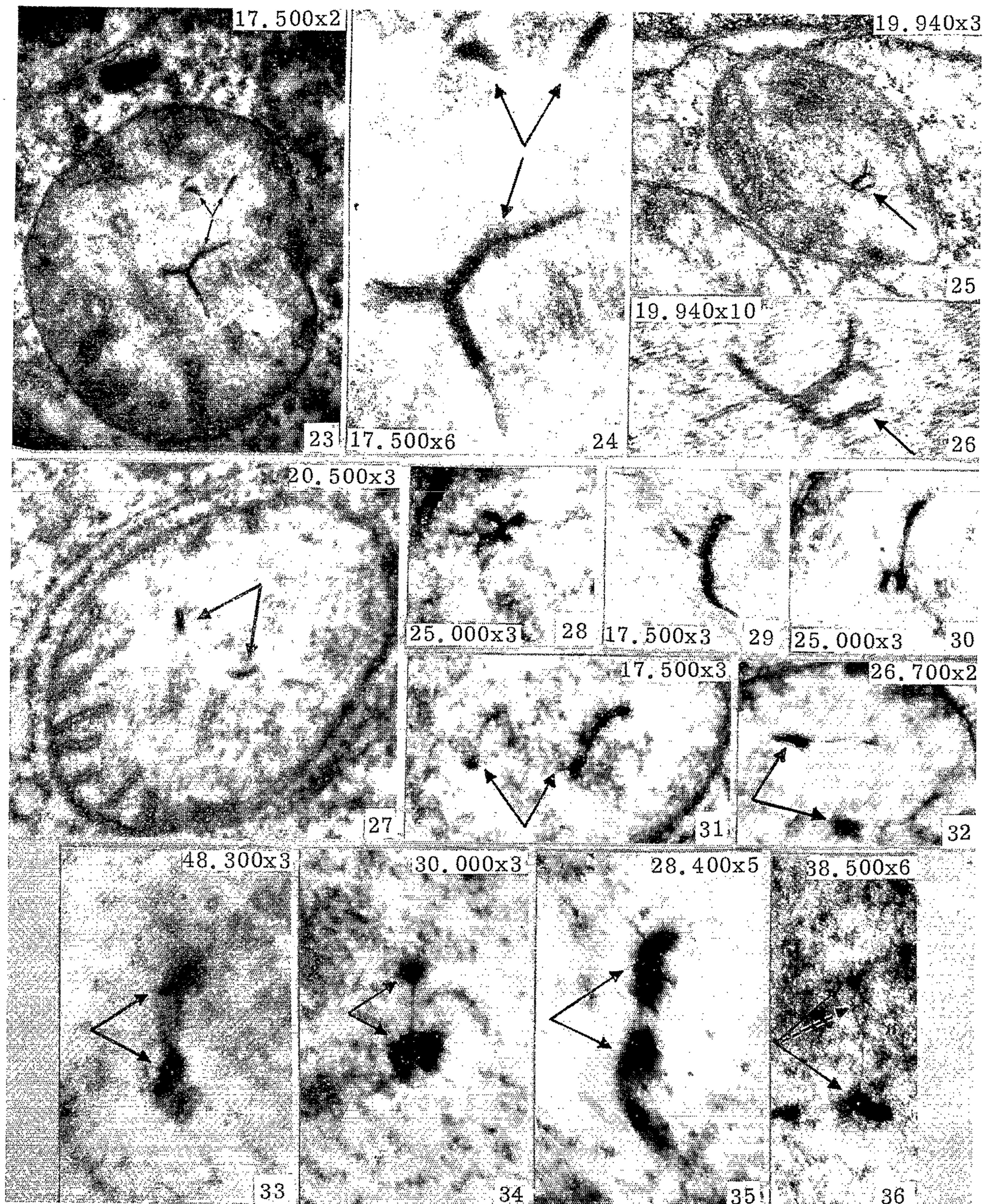

30.500x2
10


30.500x2
11


13.700x3
12


13.700x3
13


21.000x3
14
16.000x3
15
22.800x3
16
29.000x3
17
25.400x3
18
38.500x3
19
21.000x3
20
28.500x2
21
21.000x2
22


17.500x2
23
17.500x6
24
19.940x3
25
19.940x10
26
20.500x3
27
25.000x3
28
17.500x3
29
25.000x3
30
17.500x3
31
26.700x2
32
48.300x3
33
30.000x3
34
28.400x5
35
38.500x6
36

fines sur grille de cuivre, avec collodion renforcé au carbone; coloration à l'acétate d'uranyle alcoolique; microscope électronique HU 11 B (sous 75 kV, éventuellement 50 kV).

L'action de la DNase sur coupes fixées à l'acide osmique (cet acide réduit étant plus ou moins éliminé par flottation sur l'acide perchlorique) a été très incertaine et nous n'en tenons pas compte. D'autre part, la fixation par la glutaraldéhyde seule, à diverses concentrations, ou le formol, dans divers tampons, ou le liquide de Eagle, est mauvaise sur notre matériel. Nous opérons ainsi : fixation *in situ* au formol Merck neutralisé, à 10 % dans le liquide de Eagle, à 2°C, pendant 6 h; cinq lavages en 15 h au liquide de Eagle à 2°C; raclage; centrifugation douce; action de la DNase (cristallisée, *Worthington*), 2 mg/ml, avec $MgSO_4$ 10^{-3}, suspension en salière, pendant 7 h à 37°C; centrifugation et post-fixation osmique de 30 mn; suite comme ci-dessus.

1° Un premier groupe de stades — qui prennent leur signification après étude des stades plus évolués ainsi que de l'action de la DNase — concerne des chondriocontes d'aspect normal ou subnormal. Des espaces clairs s'observent entre des crêtes mitochondriales écartées ou en régression. Dans de tels espaces, des granulations ou de très petites masses sont individualisées, soit uniques, soit doubles, soit multiples (*fig.* 1 à 5). Parfois, les deux parois de chaque crête mitochondriale apparaissent comme régulièrement bordées de fins granules sombres (*fig.* 2). Des chondriocontes dont les extrémités présentent des crêtes normalement disposées sont, par endroit, dilatés en une vésicule n'offrant que des reliquats de crêtes; une telle vésicule renferme au moins une petite masse sombre, dense (*fig.* 6 et 7). Enfin, dans les mitochondries en bissac, apparemment en bipartition, les mêmes aspects se retrouvent, avec, dans la région centrale de chacun des deux éléments globuleux, des corps en amas ou en filaments (*fig.* 8).

2° Un deuxième groupe est constitué par des stades évolués, dans des mitochondries d'aspect plus ou moins anormal ([15]). En coupe transversale sériée, une même mitochondrie (*fig.* 9, 10 et 11) est transformée en une vésicule arrondie à double paroi, ornée de rares crêtes périphériques, gonflée par une substance finement granuleuse, dans la région centrale de laquelle se trouvent des masses très denses, irrégulières. Si le niveau de la coupe ne révèle qu'une seule masse (*fig.* 10), d'autres niveaux assez rapprochés en décèlent quelques autres (*fig.* 9 et 11), suggérant que ces coupes intéressent les ramifications d'un cordon central. Reliés le plus souvent à de telles masses, de très fins filaments, portant parfois de minuscules granulations (*fig.* 9, *voir à la loupe*), se ramifient jusqu'à la limite de la visibilité. Il arrive que certaines sections confirment la réalité d'un long cordon axial (*fig.* 21), ou d'un filament entortillé (*fig.* 22).

Les coupes sériées sensiblement longitudinales d'un même chondrioconte démontrent la nature mitochondriale des vésicules qui viennent d'être

décrites. C'est ainsi qu'un long chondrioconte (*fig.* 12 et 13) présente deux parties bien différentes : la première est normale par sa taille, la disposition régulière de ses crêtes; la deuxième, qui prolonge directement la première est une vésicule allongée, relativement énorme, à double paroi, dont la substance matricielle, dépourvue de crêtes, renferme de nombreuses masses sombres, irrégulières et de fins filaments ramifiés.

3° Ces diverses structures intramitochondriales sont spécifiquement et totalement détruites par la désoxyribonucléase : elles se comportent comme DNA. Dans les mitochondries encore pourvues de nombreuses crêtes, les loges de digestion sont bien délimitées et vides (*fig.* 14). Dans les mitochondries à crêtes rares, l'action de l'enzyme paraît s'étendre à de vastes zones (*fig.* 15). Enfin, dans les vésicules mitochondriales (*fig.* 16 et 17), la digestion intéresse la plus grande partie, ne laissant subsister que des résidus granuleux dont l'allure, l'orientation induisent à supposer qu'ils pourraient représenter des restes dissociés de crêtes, comme si l'élimination de DNA avait contribué à leur désorganisation. Dans les préparations témoins, ayant subi les mêmes traitements, hormis l'action de la DNase, masses et filaments intramitochondriaux sont conservés (*fig.* 18 et 19). Notons qu'ils résistent à l'action de l'acide perchlorique sur coupes (*fig.* 20, 21 et 22).

4° L'étude approfondie des formations intramitochondriales à DNA fournit de nombreux stades d'amas ou de filaments jumelés, ou voisins, qui présentent assez souvent un caractère de symétrie, ressemblant à des images de division (*fig.* 8, 12, 23 à 36). Ces structures paires prennent diverses formes : « baguettes » (*fig.* 23 et 24 *en haut*, *fig.* 27), ou x (*fig.* 28), ou masses irrégulières étirées en bandelettes (*fig.* 29, 30 et 31), ou encore prolongées, voire unies par un filament (*fig.* 12, 32 à 36). Certains filaments unitifs peuvent dessiner un minuscule réseau (*fig.* 36, *flèche pointillée*). Dans la région centrale dépourvue de crêtes peut se trouver une formation trifurquée (*fig.* 23), ou même à plusieurs bras (*fig.* 25). Ceux-ci (*respectivement fig.* 24 et 26) révèlent un filament ou ruban qui porte des granulations sombres ou qui est doublement bordé par un liséré sombre (*fig.* 26, *bras indiqué par la flèche*). D'une façon générale, ces structures sont plus opaques aux électrons que les reliquats de crêtes situés dans la région périphérique des mitochondries.

Discussion. — A. La transformation des chondriocontes en vésicules riches en DNA (*fig.* 12) est aussi le résultat d'incitations pathologiques. Ce DNA pourrait être situé, initialement, sur les crêtes mitochondriales : elles régressent à mesure que DNA constitue des amas individualisés. L'action spécifique de la DNase ne laisse subsister que des loges vides. Dans les stades évolués, l'élimination de DNA par la DNase achèverait la désorganisation des crêtes périphériques; cependant il n'y a pas de preuve que les masses à DNA aient elles-mêmes un substrat protéique organisé.

B. DNA mitochondrial ne proviendrait pas du noyau, mais du cytoplasme, il s'accumulerait dans les mitochondries, il irait ensuite au noyau et contribuerait à la préparation de la mitose (²). Il n'est pas exclu que DNA soit synthétisé *in situ*; il est plausible de lui attribuer un rôle dans l'incitation à la mitose cancéreuse [*voir* (⁶)].

C. La réplication probable de DNA mitochondrial [(⁶), (¹⁴)] provoque-t-elle la duplication des structures décrites ? Les stades (*pl.* V) indiqueraient plutôt une sorte de partage irrégulier. Les figures 23 à 26 pourraient se rapporter à DNA fixé sur des reliquats de crêtes. La haute polymérisation de certains DNA mitochondriaux [(³), (⁴)] renforce l'idée (remontant à Mewes) que le chondriome est porteur d'information génétique [(⁶), (⁷), (⁸), (¹³), (¹⁴), *voir aussi* (¹), (⁹), (¹⁰), etc.]. DNA mitochondrial (de même que DNA plastidial) exerce une fonction métabolique en rapport avec les synthèses DNA-dépendantes, l'édification des RNA mitochondriaux [(³), (⁴) et (¹³)].

D. L'accroissement apparent de ce DNA en masses irrégulières, corrélatif de la dégénérescence mitochondriale, suggère que d'autres substances viennent s'associer à lui [*voir* (⁸)]; s'il en était ainsi, ses fonctions pourraient être vraisemblablement modifiées ou bloquées, dans des mitochondries de cellules à la fois virosées et cancéreuses.

(*) Séance du 21 juin 1965.

(¹) J. Brachet et J. Quertier, *Exp. Cell. Research*, 32, 1963, p. 410.
(²) M. Chèvremont, in *Cell. growth and cell. division* (R.J.C. Harris, Academic Press), 2, 1963, p. 323; et *Biochem. J.*, 85, 1962, p. 25.
(³) G. Kalf, *Biochemistry*, 3, 1964, p. 1702.
(⁴) D. Luck et E. Reich, *Proc. Nat. Acad. Sc. U.S.A.*, 52, 1964, p. 931.
(⁵) E. Mugnaini, *J. Cell. Biol.*, 23, 1964, p. 173.
(⁶) M. M. K. Nass et S. Nass, *Exp. Cell. Res.*, 26, 1962, p. 424; *J. Roy. Micr. Soc.*, 81, 1963, p. 209; *J. Cell. Biol.*, 19, 1963, p. 593 et 613; *J. Nat. Cancer Inst.*, 33, 1964, p. 777.
(⁷) M. M. K. Nass, S. Nass et B. A. Afzelius, *Exp. Cell. Res.*, 37, 1965, p. 516.
(⁸) S. Nass, M. M. K. Nass et U. Hennix, *Biochem. Biophys. Acta*, 95, 1965, p. 426.
(⁹) T. M. Sonneborn, *Proc. Nat. Acad. U.S.A.*, 51, 1964, p. 915.
(¹⁰) E. L. Tatum, *Proc. Nat. Acad. Sc. U.S.A.*, 51, 1964, p. 908.
(¹¹) J.-A. Thomas, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5554 et 6018; J.-A. Thomas et coll., *Ibid.*, p. 6273.
(¹²) S. Tsutsumi, *Sapporo Med. J.*, 18, 1960, p. 109.
(¹³) E. Wintersberger, *Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem.*, 336, 1964, p. 285.
(¹⁴) Y. Yotsuyanagi et Cl. Guerrier, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2344.
(¹⁵) Dans une Note précédente (¹¹), nous avons décrit des structures filamenteuses dans les mitochondries en dégénérescence, sans fournir d'interprétation; parmi ces filaments, en général myéliniques, certains (*fig.* 3*d* et 4) se rapportent, vraisemblablement, à DNA.

(*Institut Pasteur* et *Laboratoire de Biologie cellulaire, 7, quai Saint-Bernard, Paris,* 5ᵉ.)

IMMUNOLOGIE. — *Une α_2-globuline sérique humaine de labilité inhabituelle : la protéine π.* Note (*) de MM. **Marion Steinbuch** et **Roger Audran**, présentée par M. René Dujarric de la Rivière.

Une α_2-globuline du sérum humain, la protéine π, subit une agrégation moléculaire après 5 mn de chauffage à 56°C. La macromolécule (17 à 18 S) perd sa réactivité antigénique comme le montre l'immunoélectrophorèse, la double diffusion en milieu gélosé et l'absence de fixation du complément.

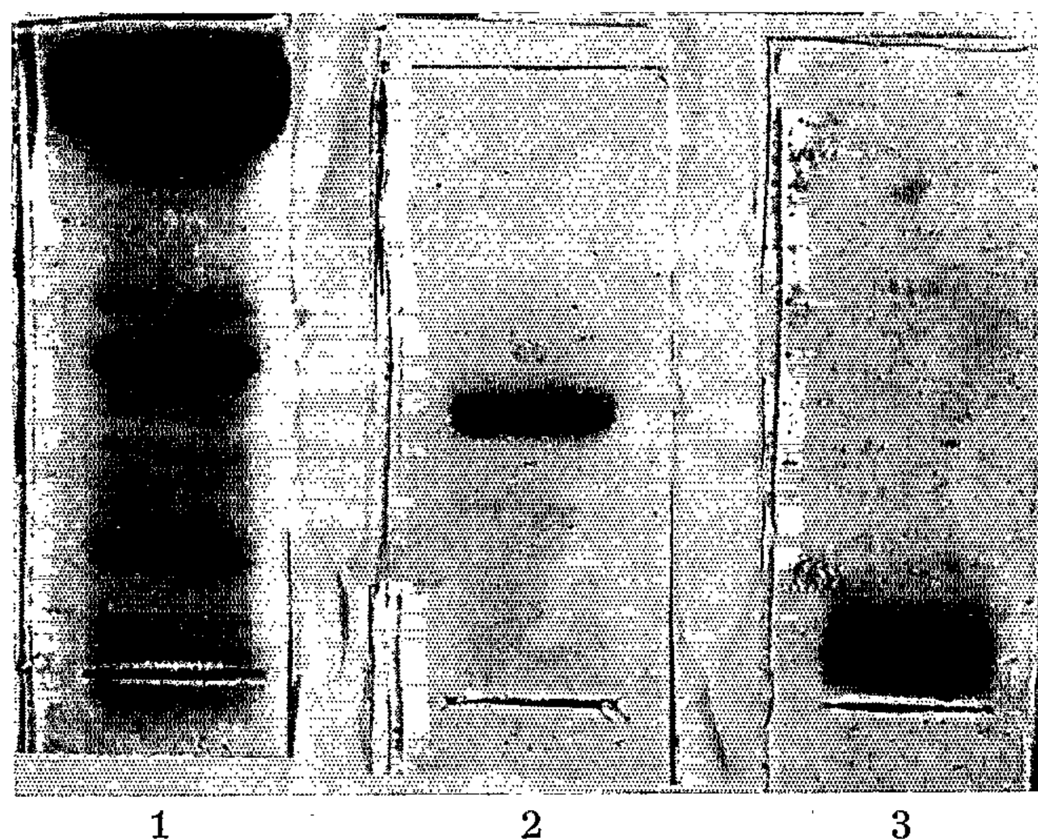
La technique d'isolement et quelques-unes des propriétés de la protéine π ont été décrites par l'un de nous en 1961 ([14]). La protéine π est une euglobuline. Sa mobilité électrophorétique sur papier et en gélose est celle d'une α_2-globuline. Toutefois, elle est un peu plus rapide que d'autres α_2-globulines telles que l'haptoglobine, la ceruloplasmine et l'α_2-macroglobuline. En gel d'amidon cette protéine migre plus lentement que la transferrine et sa position se situe entre celles de la β_1C-globuline et de la β_1A-globuline. C'est donc une α_2-globuline lente, mais plus rapide que l'α_2-macroglobuline.

La protéine π s'est révélée comme une protéine très instable qui se comporte d'une façon analogue à celle de la β_1C-globuline. Cette dernière protéine se transforme, sous l'effet du vieillissement, de certains agents chimiques ou d'enzymes, en une composante d'un poids moléculaire plus faible et qui est plus rapide en électrophorèse sur gel d'amidon [([8]), ([9]), ([12]), ([13])]. De même la protéine π se transforme au cours des manipulations en une composante ayant un indice de sédimentation plus faible et une mobilité électrophorétique en gel d'amidon d'α_2-globuline rapide.

Au cours d'une étude tendant à évaluer le taux normal de la protéine π dans le sérum total, nous nous sommes aperçus que cette instabilité moléculaire revêtait des caractères tout à fait inhabituels qui font l'objet de cette étude.

Ayant préparé par immunisation du lapin un sérum spécifique anti-protéine π, nous avons entrepris, aussi bien sur le sérum total que sur la protéine π isolée, le dosage de cette protéine par la méthode de fixation du complément ([11]) qui comporte la décomplémentation préalable des réactifs. Nous avons constaté que le complexe antigène-anticorps formé entre la protéine et l'anticorps spécifique ne fixe le complément que si les réactifs n'ont pas été préalablement chauffés pendant 30 mn à 56°C. Des contrôles effectués aussi bien en immunoélectrophorèse qu'en double diffusion selon la méthode d'Ouchterlony ([10]) ont montré que la réaction de précipitation n'était abolie ou fortement diminuée que dans le cas où le sérum (antigène) avait été chauffé et non quand l'antisérum (anticorps) avait subi un chauffage à 56°C.

Nous avons alors soumis des préparations de protéine π purifiée au chauffage à 56°C en différents milieux (tampon Mayer et Lévine, tampon tris-borate de pH 7,4, sérum physiologique tamponné à pH 7). Aucune précipitation ne se produit dans la préparation qui reste limpide, mais la protéine π perd sa réactivité immunologique comme le montre l'immuno-électrophorèse, la double diffusion en gélose et l'absence de fixation du complément. La modification moléculaire de cette α_2-globuline se produit très rapidement. On constate la disparition progressive de la ligne de précipitation en double diffusion en fonction de la durée du chauffage.



Électrophorèse en gel d'amidon (microtechnique).

1, sérum témoin; 2, préparation de protéine π; 3, protéine π après 5 mn de chauffage à 56°C.

L'aspect des lignes révèle l'apparition d'un phénomène d'agrégation moléculaire, qui est confirmé par l'électrophorèse en gel d'amidon. En effet un chauffage à 56°C pendant seulement 4 mn provoque l'apparition d'une bande plus lente que l'α_2-macroglobuline et la disparition totale de la bande initiale (*fig.*), alors que la mobilité électrophorétique sur papier reste inchangée.

L'indice de sédimentation de la protéine π native est voisin de 7 S; le produit de dégradation apparaissant au cours du vieillissement a un indice de sédimentation de 4,2-4,5 S, mais la protéine chauffée présente une constante de sédimentation de 17 à 18 S. Plus de 50 % d'une préparation à 1 % sont transformés en composant lourd après 5 mn de chauffage à 56°C.

Une dégradation aussi rapide à une température peu élevée est tout à fait inhabituelle. Le fibrinogène, il est vrai, précipite dans des conditions analogues, mais rien de comparable n'a été signalé pour d'autres protéines

sériques et notamment pour une α_2-globuline. On connaît le rôle des groupes sulfydrylés dans les phénomènes d'agrégation moléculaire, mais l'addition d'iodo-acétamide à une préparation de protéine π n'a pas empêché la formation de macromolécules pendant le chauffage de 5 mn à 56°C.

La perte de la réactivité antigénique à la suite d'un chauffage aussi modéré est encore plus remarquable. Là encore, le fibrinogène présente une certaine analogie avec la protéine π (1). La réactivité antigénique des lipoprotéines de faible densité n'est pas modifiée par un chauffage à 56°C pendant 45 mn (2). Les lipoprotéines de haute densité sont un peu plus fragiles (3). Un chauffage à 86°C pendant 5 mn, appliqué à l'albumine sérique bovine, provoque une perte de 36 % de sa réactivité avec l'anticorps correspondant; 45 mn à 96°C sont nécessaires pour détruire la quasi-totalité de sa réactivité antigénique (6). Par ailleurs Morton et Deutsch (7) ont constaté que le chauffage de l'ovomucoïde à 100°C détermine la formation d'un antigène ne précipitant pas avec l'antisérum correspondant. Cependant l'ovomucoïde ne perd pas sa capacité de former avec l'anticorps homologue un complexe soluble qui peut être révélé par la fixation du complément (4), contrairement aux observations décrites ci-dessus concernant la protéine π. Fessel (5) a signalé la disparition de la réactivité d'une α_2-globuline du sérum humain au cours de la conservation prolongée de ce sérum à l'état congelé; il est possible que l'α_2-globuline précédente soit identique à la protéine π.

(*) Séance du 14 juin 1965.

(1) K. BARTA et A. BARTOVA, *Experientia*, 16, 1960, p. 201.
(2) W. W. BRINER, J. W. RIDDLE et D. G. CORNWELL, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 101, 1959, p. 784.
(3) L. DELALLA, L. LEVINE et R. K. BROWN, *J. exp. Med.*, 106, 1957, p. 261.
(4) H. F. DEUTSCH et J. I. MORTON, *Arch. Biochem.*, 64, 1956, p. 19.
(5) W. J. FESSEL, *Nature*, 197, 1963, p. 1307.
(6) P. MAURER, *Arch. Biochem.*, 79, 1959, p. 13.
(7) J. I. MORTON et H. F. DEUTSCH, *Arch. Biochem.*, 93, 1951, p. 661.
(8) H. J. MULLER-EBERHARD, U. NILSSON et T. ARONSON, *J. exp. Med.*, 101, 1960, p. 201.
(9) H. J. MULLER-EBERHARD et U. NILSSON, *J. exp. Med.*, 111, 1960, p. 217.
(10) O. OUCHTERLONY, *Acta Path. Microb. Scand.*, 26, 1949, p. 507.
(11) A. PETERKOFSKY, L. LEVINE et R. BROWN, *J. Immunol.*, 76, 1956, p. 237.
(12) K. W. PONDMAN et F. PEETOOM, *Immunochemistry*, 1, 1964, p. 65.
(13) M. STEINBUCH, *Vox. Sang.*, 9, 1964, p. 96.
(14) M. STEINBUCH et J. LOEB, *Nature*, 192, 1961, p. 1196.

(*Centre National de Transfusion Sanguine,
6, rue Alexandre-Cabanel, Paris*, 15e.)

FIN DU TOME DEUX CENT SOIXANTIÈME.

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

TABLES DU TOME 260.

JANVIER-JUIN **1965.**

I. — PARTIE SCIENTIFIQUE.

GROUPE 0 :
HISTOIRE DES SCIENCES.

GROUPE 1 :
MATHÉMATIQUES PURES ET APPLIQUÉES.

Logique mathématique.

Théorie des ensembles.

Théorie des nombres.

Algèbre.

Topologie.

Analyse mathématique.

Calcul des probabilités.

Statistique mathématique.

Recherche opérationnelle.

GROUPE 2 :

MÉCANIQUE PURE ET APPLIQUÉE.

Mécanique.

Mécanique des milieux continus.

Mécanique des fluides.

Mécanique physique.

Mécanique appliquée.

GROUPE 3 :

ASTRONOMIE.

Astronomie.

Pages.

GROUPE 4 :

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE ET PHYSIQUE THÉORIQUE.

Physique mathématique.

Mécanique statistique.

Relativité.

Physique théorique.

GROUPE 5 :

PHYSIQUE PURE ET APPLIQUÉE. I.

Chaleur.

Thermodynamique.

Pages.

Acoustique.

Électricité.

Optique.

GROUPE 6 :
PHYSIQUE. II.

Physique atomique.

Physique des solides.

Théorie des solides.

Mécanique corpusculaire.

Physique corpusculaire.

GROUPE 7 :
CHIMIE PHYSIQUE.

Chimie physique.

Chimie minérale.

Chimie organique.

GROUPE 9 :

MINÉRALOGIE, GÉOLOGIE, PALÉONTOLOGIE, PÉDOLOGIE.

Minéralogie.

Géologie.

Pédologie.

Paléontologie.

GROUPE 10 :
GÉOGRAPHIE ET NAVIGATION, PHYSIQUE DU GLOBE.

Géographie.

Physique du globe.

Physique de l'atmosphère.

GROUPE 11 :
BOTANIQUE ET BIOLOGIE VÉGÉTALE.

Botanique.

Taxinomie végétale.

Morphologie végétale.

Biologie végétale.

Phytogénétique.

GROUPE 12 :
ZOOLOGIE ET BIOLOGIE ANIMALE

Anthropologie.

Zoologie.

Morphologie.

Physiologie.

Biologie.

Génétique.

GROUPE 13 :

BIOPHYSIQUE ET BIOCHIMIE, TOXICOLOGIE ET PHARMACOLOGIE, MICROBIOLOGIE, IMMUNOLOGIE.

Physique biologique.

Biochimie.

Chimie végétale.

Immunologie.

GROUPE 14 :

PATHOLOGIE, MÉDECINE, CHIRURGIE.

Pathologie.

Médecine.

Hygiène.

II. — PARTIE ACADÉMIQUE.

Congrès.

Ouvrages.

Présentations.

Prix et bourses.

Solennités scientifiques.

III. — AUTEURS.

G

N

GAUTHIER-VILLARS
55, Quai des Grands-Augustins, Paris (6e),
Éditeur-Imprimeur-Libraire.
169986

Imprimé en France.